DIE NATURWISSENSCHAFTEN

BEGRÜNDET VON A. BERLINER UND C. THESING

UNTER BESONDERER MITWIRKUNG VON
ERICH v. HOLST

HERAUSGEGEBEN VON
ERNST LAMLA

BEIRAT:
J. BARTELS · E. BEDERKE · H. BROCKMANN · P. TEN BRUGGENCATE · A. BUTENANDT · C. W. CORRENS
H. J. DEUTICKE · R. GRAMMEL · O. HAHN · R. HARDER · M. HARTMANN · W. HEISENBERG · A. KÜHN
H. MARTIUS · R. W. POHL · W. WEIDEL

ORGAN DER MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN
ORGAN DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

48. JAHRGANG **HEFT 12** (ZWEITES JUNIHEFT) **1961**

INHALT

AUFSÄTZE Seite

Übersicht über moderne Ansichten zur physikalischen Chemie erzbildender Lösungen. Von K. B. KRAUSKOPF 441

KURZE BERICHTE

Das Problem der Abhängigkeit des Stoffwechsels von der Körpergröße. Von A. LOCKER 445

KURZE ORIGINALMITTEILUNGEN

Physik

Der Einfluß von Versetzungen auf die Bildung von Anionen-Lücken bei Röntgenbestrahlung von NaCl-Kristallen. Von W. WAIDELICH, W. VON DER OSTEN und H. PEISL 449

Verlauf der Magnetisierungsrichtung in Wänden ferromagnetischer Schichten. Von E. FUCHS 450

Strukturelle Veränderungen der Laves-Phasen $ZrAl_2$ und UAl_2 durch Uran- bzw. Zirkonzusätze. Von S. STEEB und G. PETZOW 450

Ein bemerkenswerter Deformationsmechanismus des lamellaren Perlits. Von K. WELLINGER und M. PRÖGER 451

Kristallographie

Zur Kristallstruktur von $LiInO_2$. Von R. HOPPE und H.-J. RÖHRBORN 452

Zur Kristallstruktur von Di-benzol-molybdän (0) und Di-benzol-wolfram (0). Von R. SCHNEIDER und E. O. FISCHER 452

Chemie

Über chemische und röntgenographische Untersuchungen an Ammoniumparawolframaten. Von M. HÄHNERT 453

Oxydationsprodukte binärer intermetallischer Phasen der Alkalimetalle: $NaTlO_2$ (kubisch) aus NaTl. Von R. HOPPE und H.-J. RÖHRBORN 453

10.13-Dioxo- und 7.10.13-Trioxohexadecansäure sowie 10.13-Dihydroxy-hexadecansäuremethylester und Hexadecantriol-(1.10.13). Von E. BUCHTA und F. FUCHS 454

Über eine O→N-Umglykosylierung mit Hilfe von Quecksilber-(II)-bromid. Von G. WAGNER und H. PISCHEL 454

Darstellung und Eigenschaften aktivierter Verbindungen der Indol-3-essigsäure. Von M. H. ZENK 455

Die Bildung von 2,5-Dioxy-p-benzochinon bei der Autoxydation des Hydrochinons im dreiphasigen System. Von W. ZIECHMANN 456

Über das Auftreten von radikalischen Zwischenstufen bei der Bildung synthetischer Huminsäuren aus Hydrochinon. Von W. ZIECHMANN 456

Über die Bildung der Ellagsäure durch UV-Strahlen. Von G. PASTUSKA 457

Seite

Biochemie

RNS-Gehalt der Plastiden von grünen und etiolierten Pflanzen. Von J. W. SZARKOWSKI und T. GOŁASZEWSKI 457

Biosynthese der Folsäure aus natürlich vorkommenden hydrierten Biopterin-Derivaten. Von I. ZIEGLER 458

Physiologie, Medizin

Zentrale, extracerebrale Auslösung der chemischen Temperaturregulation. Von O. HALLWACHS, R. THAUER und W. USINGER 458

Permeabilitätserhöhung der Kapillaren durch Anaphylatoxin-Aktivatoren bei der Ratte. Von J. FERLUGA 459

On the Role of the Carbon Chain Length of Fatty Acids and Alcohols for Elicitation of Epidermal Hyperplasia in Mouse Skin. Von P. HOLSTI 459

Botanik

Veränderung des Blatthabitus bei Tomaten durch Gibberellin. Von H.-O. LEH 460

Die Kinetik der Samenquellung von Pisum sativum. Von L. KÜHNE und W. KAUSCH 460

Förderung des Pollenschlauchwachstums bei Kreuzungsinkompatibilität durch Bestäubung mit Pollengemischen. Von F. BÖTTCHER und I. SAMSONOVA 461

Induktion der Keimlingspolarität bei Codium fragile durch monochromatisches Licht. Von W. WEBER 461

Mikrobiologie, Virologie

Untersuchungen über Häufigkeit und Verteilung der Spontanagglutination beim Hirst-Test. Von G. NAUMANN und O. KÜHN 462

Ein Peptid als essentieller Wachstumsfaktor für Pediococcus cerevisiae. Von F. WEINFURTNER, F. ESCHENBECHER und H. KRENZINGER 462

Zum Nachweis der H_2S-Bildung bei Streptomyceten. Von H. PRAUSER und J. MEYER 463

BUCHBESPRECHUNGEN

Handbuch der Physik. Bd. 10: Struktur der Flüssigkeiten. (Ref.: E. MADELUNG) 464

G. KORTÜM, Einführung in die Chemische Thermodynamik. (Ref.: R. HAASE) 464

Plant Pathology: An Advanced Treatise. Vol. 1: The Diseased Plant. (Ref.: R. HEITEFUSS) 464

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

Begründet 1913 von *A. Berliner* und *C. Thesing*. 1934/35 herausgegeben von *H. Matthée*, 1936—1944 herausgegeben von *F. Süffert*, 1945—1949 herausgegeben von *A. Eucken*.

Beilage: „Mitteilungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte".

Bildet die Fortsetzung der „Naturwissenschaftlichen Rundschau", begründet 1886 und bis 1912 (Jahrgang 27) herausgegeben von *J. Bernstein, V. Meyer, B. Schwalbe, W. Sklarek* u. a. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn.

Organ der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte und Organ der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften (bis 1948 Organ der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft).

Die **„Naturwissenschaften"** erscheinen zweimal monatlich. Bestellungen nimmt jede Buchhandlung und jedes Postamt entgegen. Preis vierteljährlich 15.— DM, für das einzelne Heft 3.— DM, zuzüglich Postgebühren. Für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte und Studierende der Naturwissenschaften ermäßigt sich der Bezugspreis auf vierteljährlich 12.— DM zuzüglich Zustellgebühren. Lieferung läuft weiter, wenn nicht vier Wochen vor Quartalschluß abbestellt wird. Der Bezugspreis ist im voraus zahlbar.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der photomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer photomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0.30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Sonderdrucke: Den Verfassern von Originalbeiträgen und Kurzen Originalmitteilungen stehen 75 Exemplare kostenfrei zur Verfügung.

Anschrift der Redaktion:
(20b) Göttingen, Jennerstr. 21, Tel. 59717

Anzeigen werden von der Anzeigenabteilung des Verlages (Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3, Fernsprecher 830301, Fernschreibnummer 01-83319) angenommen. Die Preise wolle man unter Angabe der Größe und des Platzes erfragen.

Springer-Verlag
Berlin · Göttingen · Heidelberg

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Redaktionelle Hinweise

I. Allgemeines

1. Bei der Einsendung von Manuskripten an „Die Naturwissenschaften" bittet die Redaktion die Herren Autoren, stets im Auge zu behalten, daß die Zeitschrift in erster Linie den Wünschen und Interessen des weiten Kreises ihrer Leser zu dienen hat und daß daher ihnen gegenüber Sonderwünsche der Herren Autoren in bezug auf Inhalt, Form und Umfang ihrer Veröffentlichung zurücktreten müssen, falls die Redaktion dies für erforderlich hält.

2. Vor allem bittet die Redaktion, von der Einsendung von Aufsätzen Abstand zu nehmen, die nur für einen engbegrenzten Leserkreis verständlich und von Interesse sind und die daher in einer Fachzeitschrift ihren richtigen Platz haben. Ausnahmen bilden knapp gefaßte Schilderungen der Ergebnisse eben fertiggestellter Arbeiten; für diese ist die Rubrik „KOM" („Kurze Originalmitteilungen") vorgesehen. Wegen Platzmangels sind allerdings auch hier gewisse Einschränkungen nötig. In bezug auf den Inhalt: Angenommen werden können nur wirklich wichtige Arbeiten (z. B. keine bloßen Analogiearbeiten). In bezug auf den Umfang: Im Durchschnitt kann für eine einzelne KOM nur der Raum einer Spalte (etwa 1000 Silben) zur Verfügung gestellt werden.

3. Die KOM erscheinen „unte ausschließlicher Verantwortung der Autoren". Eine wissenschaftlich-kritische Stellungnahme der Herausgeber zu ihrem Inhalt erfolgt nicht. Die Redaktion prüft lediglich, ob ein genügendes Allgemein-Interesse vorliegt.

4. „Kurze Originalmitteilungen" aus dem englischen und französischen Sprachgebiet können in der Originalsprache veröffentlicht werden.

II. Spezielle Hinweise

Alle Sendungen und Zuschriften sind zu richten an:

Redaktion der Naturwissenschaften,
(20b) Göttingen, Jennerstr. 21, Tel. 59717.

In sämtlichen Fällen erhalten die Autoren eine Bestätigung über das Eintreffen von Manuskripten sowie über deren Annahme oder Ablehnung. In den Aufsätzen sind seltene und nur einem kleinen Leserkreis verständliche Fachausdrücke nach Möglichkeit zu vermeiden oder in einer Fußnote kurz zu erläutern. Literaturzitate sind fortlaufend zu numerieren; die angeführten Arbeiten werden dann in einem Literaturverzeichnis am Schluß der Arbeit zusammengestellt. Bei Erläuterungen des Textes durch Figuren ist überflüssiger Aufwand zu vermeiden. Figurenvorlagen für Strichätzungen sind so sorgfältig herzustellen, daß nach ihnen ohne weitere Rückfragen Reinzeichnungen angefertigt werden können. Diese werden zur Zeitersparnis den Autoren im allgemeinen nicht vorgelegt, sondern seitens der Redaktion kontrolliert.

Fotografische Abbildungen (Autotypien) können gebracht werden, soweit sachlich erforderlich. In vielen Fällen läßt sich jedoch das Wesentliche durch eine (leichter reproduzierbare) Zeichnung ebensogut zeigen.

Korrekturen

Die Autoren der Aufsätze, Berichte und Buchbesprechungen erhalten eine Fahnenkorrektur, deren umgehende Erledigung und Rücksendung erbeten wird.

Bei den KOM wird zur Beschleunigung des Erscheinens die Korrektur von Text und Abbildung von der Redaktion besorgt, soweit nicht der Autor bei Einsendung des Manuskriptes ausdrücklich den Wunsch äußert, diese Arbeit selbst vorzunehmen. Bei KOM ohne Figuren soll hierdurch das Erscheinen innerhalb 4 Wochen nach Eingang bei der Redaktion ermöglicht werden.

Besprechungsexemplare

Es wird gebeten, von der unverlangten Zusendung von Besprechungsexemplaren abzusehen und zunächst eine Anfrage an die Redaktion zu richten, die gegebenenfalls dann ein Exemplar anfordern wird. Für die Rückgabe unverlangter Besprechungsexemplare kann keinerlei Gewähr übernommen werden.

Vor kurzem erschien:

Größen und Einheiten der Elektrizitätslehre

Von Dr.-Ing. **JOHANNES FISCHER**
o. Professor an der Technischen Hochschule Karlsruhe

Mit 2 Abbildungen. VIII, 122 Seiten Gr.-8°. 1961. DM 13,50; Ganzleinen DM 16,50

INHALTSÜBERSICHT

Größen · Einheiten: Praktische Einheiten. CGS-Einheiten. Folgerungen. Umrechnungen von Zahlenwerten und von Einheiten · Tabellen I—XVIII · Namen- und Sachverzeichnis.

SPRINGER-VERLAG · BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

48. Jahrgang Heft 12 (Zweites Juniheft) 1961

Übersicht über moderne Ansichten zur physikalischen Chemie erzbildender Lösungen

Von Konrad B. Krauskopf, Stanford, Calif.*)

Einführung

Die Entstehung der Erzlagerstätten zu erklären, ist eines der schwierigsten und ältesten Probleme der Geologie. Fortschritte auf diesem Gebiet sind immer von der Berücksichtigung der physikalisch-chemischen Grundlagen abhängig gewesen. In diesem Aufsatz will ich einen Überblick über physikalisch-chemische Daten geben, die heute zur Diskussion von geologischen Vorgängen der Erzbildung zur Verfügung stehen. Um die Diskussion innerhalb vernünftiger Grenzen zu halten, möchte ich mich hier hauptsächlich auf die Besprechung der Entstehung nichtsedimentärer Sulfiderze beschränken.

Man findet heute weitgehende Übereinstimmung darin, daß die Minerale vieler Erzlagerstätten aus wäßrigen Lösungen gefällt worden sein müssen. Die Beweise dafür sind so gut bekannt, daß sie hier nicht noch einmal besprochen zu werden brauchen. Die meisten Geologen stimmen auch darin überein, daß die Temperaturen der Erzbildung im Bereich von 100 bis 650° C liegen müssen. Besonders unsicher sind die Vorstellungen über die Bildung von Erzlagerstätten im höheren Teil dieses Temperaturbereichs. Es scheint möglich zu sein, daß solche Erzminerale aus einer Gasphase statt aus einer Flüssigkeit gefällt werden. Allerdings ist es schwer, den Zustand einer wäßrigen Lösung bei diesen Temperaturen zu beschreiben. Diese Temperaturen liegen weit über dem kritischen Punkt reinen Wassers, aber die kritische Temperatur wird von gelösten Substanzen erhöht. Wir wissen nicht, ob die Lösungen konzentriert genug sind, um unter ihren kritischen Temperaturen zu bleiben. Vielleicht ist diese Frage nicht besonders wichtig, weil viele neue Arbeiten andeuten, daß es keine Diskontinuität der Löslichkeit in der Nähe des kritischen Punkts — d.h. in höchstmöglich temperiertem Wasser und in hochverdichtetem Wasserdampf — gibt. Wahrscheinlich wird man Ablagerungen aus unterkritischen und aus überkritischen Lösungen nie unterscheiden können.

Es gibt in der Lagerstättenkunde eine Reihe von Fragen, die noch umstritten sind, die aber die physikalische Chemie wenigstens teilweise zu klären vermag.

Eine solche Frage ist die nach der Herkunft der erzbildenden Lösungen: stammen sie aus einem sich abkühlenden Magma, aus Gesteinen, die während der Metamorphose erhitzt werden, oder aus größeren Tiefen aus dem Erdmantel? Man kann nicht erwarten, für diese Frage mit chemischen Überlegungen eine vollständige Antwort zu finden, aber nach chemischen Erfahrungen kann man vielleicht die Möglichkeiten der Herkunft unterschiedlich bewerten.

Eine zweite Frage — oder besser, eine Reihe von Fragen — bezieht sich auf die Löslichkeit der Erzminerale und Gangminerale in heißen wäßrigen Lösungen. In der Hypothese der hydrothermalen Ablagerung von Erzmineralen macht die äußerst geringe Löslichkeit der Sulfide der meisten Schwermetalle in Wasser besondere Schwierigkeiten. Außerdem entspricht die Reihenfolge zunehmender Löslichkeit gar nicht der beobachteten Ausscheidungsfolge der Minerale in den meisten Lagerstätten. Bilden sich die Sulfiderze wirklich aus echten Lösungen, dann müßte man mit chemischen Methoden zeigen können, wie das Material eigentlich transportiert wird.

Eine dritte Frage betrifft die Flüchtigkeiten der genannten Verbindungen: können in dem höheren Temperaturbereich der Erzbildung einige der Schwermetalle in der Gasphase transportiert werden? Im folgenden wird jede dieser Fragen ausführlich besprochen.

Die Entstehung der erzbildenden Lösungen

Die geläufigste Annahme für die Herkunft der erzbringenden Lösungen ist ihre Ableitung aus einem sich abkühlenden Magma. Diese Annahme wird hauptsächlich durch geologische Beobachtungen begründet: eine große Zahl von Erzlagerstätten befindet sich in engster Verbindung mit Eruptivgesteinen, besonders mit Granitkomplexen. Einige Geologen haben versucht, diesen Zusammenhang rein tektonisch zu erklären — die erzbildenden Lösungen seien aus größeren Tiefen aufgestiegen und kämen in der Nähe der Granite vor, weil die Randzonen der Granitmassen die günstigsten Aufstiegswege böten. Diese Hypothese hat keine stichhaltigen Grundlagen und vermehrt die Annahmen überflüssig. Andererseits würde eine rein magmatische Entstehung für bestimmte Lagerstätten doch zusätzliche Annahmen verlangen, besonders für diejenigen Lagerstätten, die weit von jedem Eruptivgesteinskomplex entfernt liegen. Man kann natürlich immer Granitmassen in größeren Tiefen annehmen, aber häufig findet man keinen unabhängigen Beweis dafür. Geologische Beobachtungen allein können deshalb eine rein magmatische Entstehung für alle Erzlagerstätten weder bestätigen noch widerlegen.

Nach chemischen Überlegungen scheint es wohl möglich, daß erzbildende Lösungen aus einem Magma stammen können. Sind Wasser und Schwermetallverbindungen primär in einem Magma vorhanden, so kann man deren Anreicherung im flüssigen Rückstand während der Kristallisation der Hauptbestandteile erwarten, weil sie nur in geringen Mengen in deren Kristallgitter passen. Vermutlich wird der flüssige Rückstand am Anfang hauptsächlich aus tiefschmelzenden Silikaten bestehen und dann immer reicher an Wasser, anderen flüchtigen Bestandteilen und bestimmten Schwermetallen werden. Mit den verschiedenen Stufen des Kristallisationsvorgangs identifizieren wir die Bildung der Pegmatite und der Quarz-Sulfidgänge.

*) Z. Zt. Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Göttingen

Es ist nicht leicht, diesen Vorgang experimentell nachzumachen. Vor 30 Jahren zeigte GORANSON [1], daß Wasser eine bestimmte, aber geringe Löslichkeit in granitischen Schmelzen hat. Aber in seinen Experimenten erschienen keine Zwischenstufen, keine Silikat-Wasser-Mischungen oder Kieselsäure-Wasser-Mischungen, die den Pegmatiten und Quarz-Sulfid-Gängen entsprechen könnten. Allerdings haben TUTTLE u. Mitarb. [2] später bewiesen, daß die Zwischenstufen existieren, wenn man eine Silikatschmelze mit einem Überschuß von Alkali-Silikaten verwendet (Fig. 1). Nach dieser Arbeit von TUTTLE kann man sagen, daß die Möglichkeit, erzbildende Lösungen aus granitischen Magmen zu erzeugen, be-

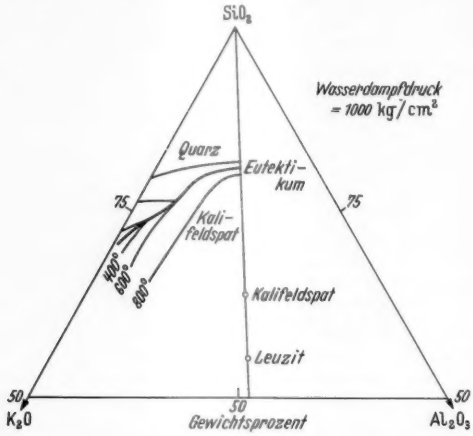


Fig. 1. Gleichgewichtsverhältnisse in einem Teil des Systems $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$, auf die $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$-Fläche projiziert. In Gegenwart von Wasser und von einem Überschuß K_2O nimmt die Temperatur des Quarz-Kalifeldspat-Eutektikums bis unter 400° C ab. Gleichzeitig nähert sich die flüssige Phase der Zusammensetzung von Kaliumsilikat-Wasser-Mischungen mit durchgehend vollständiger Löslichkeit zwischen reinem Wasser und reinem K_2SiO_3. (Nach TUTTLE und BOWEN [2], S. 87.)

friedigend bewiesen worden ist. TUTTLE hat natürlich keineswegs gezeigt, daß *alle* Erzlagerstätten auf diese Weise entstanden sind.

Eine andere Möglichkeit für die Entstehung erzbildender Lösungen ist die Metamorphose von Sedimentgesteinen. In dieser Hinsicht ist die experimentelle Arbeit von WINKLER [3] besonders wichtig. WINKLER hat Proben von Tonen und Tonschiefern unter hohem Wasserdampfdruck in Autoklaven erhitzt und damit gezeigt, daß sich im Temperaturbereich von 620 bis 700° C wasserreiche Silikatschmelzen von pegmatitähnlicher Zusammensetzung bilden können. Enthält der Ton NaCl, so entsteht auch HCl; enthält der Ton Pyrit, bildet sich H_2S. WINKLER hat noch nicht eine echte erzbildende Lösung in seinen Experimenten nachweisen können, seine Arbeit zeigt aber klar, daß eine solche Bildung während der Metamorphose möglich wäre.

Es scheint also nach den Arbeiten von TUTTLE und von WINKLER sicher zu sein, daß erzbildende Lösungen entweder durch das Abkühlen granitischer Magmen oder durch Metamorphose von Sedimenten und Eruptivgesteinen erzeugt werden können. Wahrscheinlich würden die Lösungen aus beiden Vorgängen sehr ähnlich sein.

Die Löslichkeit der Sulfide

Vermutlich bestehen die erzbildenden Lösungen, wie sie auch immer entstehen mögen, aus heißem Wasser mit verschiedenen Gehalten an H_2S, CO_2, HCl HF und aufgelösten Salzen. Wir fragen uns jetzt: in welchen Konzentrationen können solche Lösungen die verschiedenen Schwermetalle transportieren? Die wesentliche Schwierigkeit liegt darin, daß die theoretischen und die gemessenen Löslichkeiten der Schwermetalle in Gegenwart von H_2S bisher zu klein erscheinen, um die Bildung der Erzlagerstätten zu erklären.

Unsere Kenntnis der Löslichkeit der Sulfide von Schwermetallen ist hauptsächlich empirisch gewonnen; leider haben wir nur sehr wenige Messungen von Löslichkeiten im Temperaturbereich der Erzbildung. Für die meisten wichtigen Sulfide gibt es ziemlich gute Messungen bei 25° C, für wenige existieren Messungen bis zu 60 oder 70° C, aber bei noch höheren Temperaturen findet man nur vereinzelte Angaben. Wir müssen deshalb versuchen, mit thermodynamischen Daten die Löslichkeit bei höheren Temperaturen aus derjenigen bei niedrigeren Temperaturen abzuschätzen.

Die Löslichkeit eines Sulfides kann man auf unterschiedliche Weise ausdrücken: als Masse pro Volumen, als Masse pro Masse oder indirekt als Löslichkeitsprodukt. Dieses Produkt ist eine Gleichgewichtskonstante, also können wir sie in Beziehung zur freien Energie des Sulfids und seiner Ionen setzen. So ist z. B. die Löslichkeit des ZnS bei 25° C in reinem Wasser $1{,}5 \cdot 10^{-7}$ g/Liter oder $1{,}5 \cdot 10^{-9}$ Mol/Liter; das entsprechende Löslichkeitsprodukt ist:

$$K_s = (Zn^{++})(S^{--}) = 1{,}5 \cdot 10^{-24}.$$

Die Reaktion $ZnS = Zn^{++} + S^{--}$ hat die freie Energie:

$$\Delta G = -RT \ln K_s$$
$$= -1{,}365 \cdot \log(1{,}5 \cdot 10^{-24}) = 32{,}8 \text{ kcal}^{1)}.$$

Diese freie Energie[2]) kann man auch aus den einzelnen Beträgen der freien Energie finden:

$$\Delta G\, ZnS = -47{,}4; \quad \Delta G\, Zn^{++} = -35{,}2;$$
$$\Delta G\, S^{--} = 20{,}6.$$

Demnach ist die freie Energie der Reaktion: 32,8 kcal. So kann man Löslichkeitsprodukte für 25° C nach Daten der freien Bildungsenergien aus Tabellen berechnen.

Um Löslichkeitsprodukte bei höheren Temperaturen zu finden, können wir die freie Energie nach der Gleichung:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

auswerten (ΔH Änderung der Enthalpie, ΔS Änderung der Entropie). Die notwendigen Enthalpie- und Entropie-Daten sind für die meisten Sulfide und ihre Ionen in Tabellenwerken (z. B. [8], [15]) zu finden. Für diese Berechnung macht man allerdings die Annahme, daß sich ΔH und ΔS nicht mehr mit der

[1]) Beim Übergang vom natürlichen zum dekadischen Logarithmus wird für die Temperatur 25° C = 298° K: $RT \cdot \ln K_S = 1{,}99 \cdot 298 \cdot 2{,}303 \cdot \log K_s$ (cal) = $1{,}365 \cdot \log K_S$ (kcal).

[2]) Zur Verwendung kommen außer Entropie S, innerer Energie U, Temperatur T, Volumen V und Druck P noch die thermodynamischen Größen: Freie Energie (oft auch Freie Enthalpie genannt) $G = H - TS$, Enthalpie (auch Wärmefunktion genannt) $H = U + PV$.

Temperatur ändern; diese Annahme gilt genau nur für die Temperaturänderungen von wenigen Graden oder wenigen Zehnern von Graden. Abschätzungen der Löslichkeitsprodukte sind deshalb noch ziemlich zuverlässig bis 100° C; bei 200° C muß man mit Abweichungen von wenigstens einer Zehnerpotenz rechnen, und bei 300° C sind sie nur Mutmaßungen.

Genauer kann man die Beträge der freien Energien bei hohen Temperaturen nur dann berechnen, wenn ΔH als Funktion der Temperatur ausgedrückt wird. In diesem Fall benutzt man die Beziehung[1]):

$$\ln K_s = -\frac{\Delta G}{RT} = \frac{1}{R}\int \frac{\Delta H}{T^2}\,dT,$$

welche Messungen von Wärmekapazitäten voraussetzt. Werte für Wärmekapazitäten sind zugänglich für feste Sulfide, aber nicht für deren Ionen. Hierin liegt die wesentliche und ungelöste Schwierigkeit, die gesuchten Löslichkeitsprodukte bei hohen Temperaturen genau zu berechnen.

Um Löslichkeiten aus Löslichkeitsprodukten zu berechnen, muß man die Hydrolyse des Sulfidions berücksichtigen. In unserem Beispiel ZnS hat man die folgenden Reaktionen:

$$ZnS = Zn^{++} + S^{--}\,(K_s)$$
$$S^{--} + H_2O = HS^- + OH^-\,(K)$$
$$HS^- + H_2O = H_2S + OH^-\,(K).$$

Die beiden Hydrolyse-Reaktionen vermindern die Konzentration des S^{--} und gestatten deswegen eine größere Konzentration des Zn^{++}, da das Produkt der beiden Konzentrationen konstant bleiben muß. Die quantitative Beziehung zwischen der Löslichkeit und dem Löslichkeitsprodukt wird in der Gleichung:

$$(Zn^{++}) = \sqrt{K_s\left(1 + \frac{(H^+)}{K_1} + \frac{(H^+)^2}{K_1 K_2}\right)}\ \text{erfaßt.}$$

(K_1 und K_2: Dissoziationskonstanten für H_2S und HS^-.) Für Sulfide der Zusammensetzung $(X)_2S$ wie Ag_2S und Cu_2S sieht diese Gleichung etwas anders aus.

Bei hohen Temperaturen wird auch diese Berechnung komplizierter, weil man die Änderungen der Dissoziationskonstante mit der Temperatur berücksichtigen muß. In diesem Fall kann man eine allgemeine Gleichung benutzen, die ziemlich gut für die meisten bisher untersuchten schwachen Säuren gilt:

$$\log K = \text{const}/T + 53{,}8 - 20 \cdot \log T.$$

Diese Gleichung ist dieselbe wie die oben erwähnte Gleichung für $\ln K_s$ nach Integration; außerdem ist ΔH als Funktion der Temperatur ausgedrückt worden. Ergebnisse der Anwendung dieser Gleichung auf H_2S und HS^- sind in Fig. 2 graphisch dargestellt worden. Die Dissoziation jeder Verbindung nimmt zuerst zu, später ab, wenn die Temperatur ansteigt. Das allgemeine Verhalten der schwachen Säuren ist von HARNED und OWEN [4] und von PITZER [5] beschrieben worden, und die spezifische Anwendung auf geologische Probleme stammt von ELLIS [6] und von FYFE, TURNER und VERHOOGEN [7].

Auf diese etwas umständliche Weise kann man die möglichen maximalen Konzentrationen der Schwermetalle in sulfidhaltigen Lösungen bei höheren Temperaturen berechnen (Tabelle 1). Wie oben erwähnt, ist die Zuverlässigkeit der Ergebnisse gering bei 200° C und sehr gering bei 300° C.

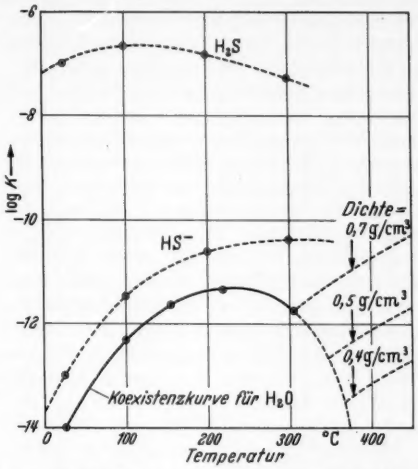


Fig. 2. Dissoziationskonstanten von H_2S, HS^- und H_2O als Funktionen der Temperatur. Kurven für H_2S und HS^- berechnet nach PITZERS [5] Gleichung ($\log K = \text{const}/T + 53{,}8 - 20 \log T$). Experimentelle Kurve für Wasser im Gleichgewicht mit Wasserdampf nach NOYES, KATO und SOSMAN [19], Extrapolation nach E. U. FRANCK [18]. Berechnete Kurven für Wasser bei konstanten Drucken nach FRANCK [18], S. 203

Für einige dieser Metalle, besonders Silber, Kupfer und Zink, sind diese Löslichkeiten bei weitem zu klein, um den Transport zur Erzbildung mit plausiblen Mengen des Lösungsmittels zu erklären. Man muß einen anderen Weg suchen, um größere Konzentrationen der Schwermetalle in Lösungen zu erklären. Eine Möglichkeit dafür ist die Bildung von Komplex-Ionen, über die BARTON vor kurzem eine umfassende Übersicht gegeben hat [9]. In Form von Komplex-Ionen können Metalle in Gegenwart des Sulfid-Ions in größerer Menge in Lösung bleiben als in Form der einfachen Ionen. Ein bekanntes Komplex-Ion ist z. B. das Quecksilberbisulfid-Ion HgS_2^-. Obwohl HgS das

Tabelle 1. *Berechnete Löslichkeiten in Mol/Liter bei p_H 7*

Berechnungen nach ELLIS [6] (unter der Annahme: $\Delta C_p = -50$ Kal/Grad; danach ist: $\Delta H = -50\,T + C$ und: $\Delta G = C + 50\,T \ln T + C'\,T$, wenn C und C' Konstanten sind). Die meisten thermodynamischen Daten bei 25° C nach LATIMER [8]. Bei p_H 3 ist die Löslichkeit von Cu_2S und Ag_2S ungefähr 100mal so hoch und die Löslichkeit der anderen Sulfide ungefähr 1000mal so hoch wie bei p_H 7. Unter der Annahme: $\Delta C_p = 0$; $\Delta H = C$ und Benutzung der Beziehung $\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$, sind alle Löslichkeiten ein wenig höher; sie erhöhen sich etwa bis zum Faktor 10 bei 300° C.

	25° C	100° C	200° C	300° C
Ag_2S	$5{,}8 \cdot 10^{-15}$	$2{,}3 \cdot 10^{-12}$	$4 \cdot 10^{-10}$	10^{-8}
Cu_2S	$1{,}3 \cdot 10^{-14}$	$1{,}1 \cdot 10^{-12}$	$5 \cdot 10^{-11}$	10^{-9}
FeS	$2{,}2 \cdot 10^{-8}$	$1{,}2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}
MnS	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	$2{,}0 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-5}$	10^{-5}
PbS	$3{,}3 \cdot 10^{-11}$	$4{,}5 \cdot 10^{-10}$	$7 \cdot 10^{-9}$	10^{-7}
ZnS	$9{,}0 \cdot 10^{-10}$	$2{,}4 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-9}$	10^{-8}

[1]) Aus der Definition für G und H [Fußnote 2 auf S. 442] folgt, wenn man noch $T\,dS = dU + P\,dV$ einsetzt:

$$dG = dU + P\,dV + V\,dP - (dU + P\,dV) - S\,dT = V\,dP - S\,dT.$$

Danach ist $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$ und daher $G = H + T\,\frac{\partial G}{\partial T}$. Diese Gleichung läßt sich schreiben

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right) = \frac{1}{T}\,\frac{\partial G}{\partial T} - \frac{G}{T^2} = -\frac{H}{T^2}, \quad \text{also} \quad G = -T\int \frac{H}{T^2}\,dT.$$

Daraus folgt die im Text angegebene Gleichung.

unlöslichste aller Sulfide ist, löst es sich leicht im Überschuß von Sulfid-Ionen auf nach der Reaktion:

$$HgS + S^{--} = HgS_2^{--}.$$

Eine Lösung kann aber die notwendigen Mengen S^{--} nur enthalten, wenn sie ziemlich alkalisch ist, und es scheint zweifelhaft, daß erzbildende Lösungen im allgemeinen alkalisch genug sind, um einen Transport des Quecksilbers als HgS_2^{--} zu ermöglichen. Andererseits haben DICKSON u. a. [*10*] vor kurzem gezeigt, daß sich Zinnober gegenwärtig in einer heißen Quelle in Kalifornien mit einem p_H von 9 absetzt.

Ähnliche Komplex-Ionen anderer Schwermetalle mit Schwefel sind kürzlich gefunden worden. In einer umfassenden Untersuchung der Löslichkeit von ZnS hat BARNES [*11*] beweisen können, daß dieses Sulfid unter H_2S-Drucken von <1 bis 28 Atm, bei p_H 4 bis 8 und Temperaturen von 25 bis 195° C Löslichkeiten bis etwa 0,03 Mol/Liter hat. Laut Angaben von BARNES kann diese unerwartet hohe Löslichkeit am besten durch die Annahme eines Komplex-Ions $HZnS_2^-$ erklärt werden. Ähnlich hohe Löslichkeiten in Gegenwart von H_2S sind von TREADWELL und HEPENSTRICK [*12*] für Ag_2S und von HEMLEY [*13*] für PbS festgestellt worden, aber die Änderung der Löslichkeit dieser Komplexe mit der Temperatur ist noch nicht untersucht worden. Solche Schwefelkomplexe mögen zumindest örtlich eine Rolle in der Natur spielen, obwohl BARTON [*8*] auf Grund der Mineralparagenesen abgeschätzt hat, daß die notwendige hohe Konzentration von HS^-- und S^{--}-Ionen in vielen Fällen fehlen wird.

Die Schwermetalle bilden auch Komplex-Ionen mit anderen Elementen. Die Chloridkomplexe sind besonders bekannt, z.B. $AgCl_2^-$, $PbCl^+$, $HgCl_4^{--}$, aber die Beständigkeit dieser Komplexe reicht — bei möglicher Ausnahme des Pb-Komplexes — nicht aus, um den Transport der Metalle in der Gegenwart von H_2S zu ermöglichen. Andere Komplexe bilden sich mit Fluorid, Karbonat, Sulfat und Thiosulfat; aber für die meisten Schwermetalle sind diese Komplexe wenig untersucht worden.

Im Augenblick muß man annehmen, daß die Lösung zum Problem des Transports von Schwermetallen in erzbildenden Lösungen in Komplex-Ionen liegt. Es ist allerdings noch viel Aufwand nötig, um die Stabilitätsverhältnisse verschiedener Komplexe aufklären und damit diesen Schluß endgültig ziehen zu können.

Die Flüchtigkeit der Schwermetallverbindungen

Die dritte Frage, die kurz diskutiert werden soll, betrifft die Flüchtigkeit verschiedener Verbindungen der Schwermetalle. Ist es möglich, daß einige der Schwermetalle in gasförmigen Verbindungen statt gelöst transportiert werden? Vermutlich ist diese Erklärung nur sinnvoll für Erzlagerstätten, die bei hohen Temperaturen gebildet worden sind, vielleicht im Temperaturbereich von 400 bis 600° C.

Daß der Transport der gewöhnlichen Schwermetalle in einer Gasphase möglich ist, wissen wir von den vulkanischen Sublimaten. Alle die Metalle, die als Sulfide in Erzlagerstätten vorkommen, sind in Sublimaten vom Vesuv, Katmai und anderen Vulkanen gefunden und beschrieben worden. Besonders erwähnenswert ist in dieser Hinsicht die kürzlich von MURATA [*14*] veröffentlichte Beobachtung, daß gasförmiges CuCl in vulkanischen Flammen des Kilauea in Hawaii vorkommt. Aber die Bildungsbedingungen vulkanischer Sublimate sind denen von Erzlagerstätten nicht sehr ähnlich — die Temperaturen sind im allgemeinen höher und die Drucke niedriger —, so daß ein Anteil gasförmiger Verbindungen an der Erzbildung damit nicht bewiesen ist.

Unter den möglichen flüchtigen Verbindungen, die zur Erzablagerung beitragen könnten, sind die Chloride für die meisten Schwermetalle die wahrscheinlichsten. Die gemessenen Flüchtigkeiten der Chloride reichen aus, den Transport beträchtlicher Mengen dieser Metalle bei Temperaturen von 400 bis 600° C zu ermöglichen. Aber das Problem wird nicht so einfach gelöst: man muß zunächst beweisen, daß genug Cl im transportierten Gas vorhanden ist. Ferner muß man zeigen, daß die Flüchtigkeit der Chloride nicht durch andere mögliche und stabile Verbindungen zu sehr eingeschränkt wird.

Das Vorkommen von ausreichenden Mengen Chlor ist sehr wahrscheinlich, wie die Zusammensetzung von vielen vulkanischen Gasen und von konzentrierten NaCl-Lösungen in flüssigen Einschlüssen in Erz- und Gangmineralen zeigt. Um die Stabilitätsverhältnisse der flüchtigen Chloride zu untersuchen, muß man die Gleichgewichte in Reaktionen wie:

$$PbS + 2HCl = PbCl_2 + H_2S$$

auswerten. Mit anderen Worten: reicht die Beständigkeit des $PbCl_2$ aus, die Bildung der sehr stabilen Verbindung PbS bei hohen Temperaturen zu verhindern? Dieselbe Frage muß für andere mögliche Bleiverbindungen, z.B. PbO und $PbSiO_3$, beantwortet werden. Glücklicherweise sind thermodynamische Daten zugänglich, die die Berechnung der Stabilitätsverhältnisse für mehrere Metalle ermöglichen. Für diese Berechnungen muß man Konzentrationen oder Partialdrucke für H_2O, HCl und H_2S voraussetzen. Vernünftige Schätzungen dieser Partialdrucke können aus den Analysen vulkanischer Gase [*15*] und aus den Mineralparagenesen in Erzlagerstätten gemacht werden [*16*]. Dann muß man die freien Energien der verschiedenen Verbindungen bei einer bestimmten Temperatur (z.B. 600° C) auswerten. Für HCl, H_2S, einige Sulfide und Chloride werden die Beträge direkt aus Gleichungen in Tabellen berechnet. Für andere Verbindungen muß die Berechnung über indirekte Methoden nach den früher erwähnten Gleichungen ausgeführt werden. Aus den freien Energien kann man die Gleichgewichtskonstanten finden und aus den Konstanten die Konzentrationen der gasförmigen Metallchloride bei vorausgesetzten Konzentrationen von HCl und H_2S berechnen. Die Berechnung ist oft zeitraubend, aber nicht besonders kompliziert.

Tabelle 2. *Dampfdrucke der Chloride (in at.) im Gleichgewicht mit den stabilsten festen Verbindungen bei 600° C, 1000 at. Wasserdampfdruck, 30 at. H_2S- und 10 at. HCl-Partialdruck.* Daten meistens nach LATIMER [*8*], KUBASCHEWSKI und EVANS [*17*]

Hg	10	Mn	$10^{-3,4}$	Cu	$10^{-10,8}$
Sb	0,7	Zn	$10^{-3,8}$	Au	10^{-16}
As	0,1	Fe	$10^{-3,8}$		
Pb	$10^{-2,3}$	Ag	$10^{-7,3}$		

Die Ergebnisse solcher Berechnungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Man sieht sogleich, daß die Flüchtigkeiten einiger Metalle ziemlich groß sind, aber

für andere Metalle sind sie zu klein, um eine Rolle für den Transport von Erzbestandteilen zu spielen. Die Metalle Kupfer, Silber und Gold haben besonders geringe Flüchtigkeiten; diese Tatsache steht im Gegensatz zu dem gewöhnlichen Vorkommen dieser Metalle in Erzen von niedriger Bildungstemperatur. Offenbar können Flüchtigkeiten keine befriedigende allgemeine Erklärung für den Transport der Schwermetalle bieten.

Die bisher genannten Berechnungen berücksichtigen nur die Flüchtigkeiten und vernachlässigen den möglichen Einfluß der Löslichkeit in der Gasphase. Da das Gas hauptsächlich aus hochverdichtetem Wasserdampf besteht, mag die Löslichkeit der Metallchloride beträchtlich, ja bei weitem größer sein als die Flüchtigkeit. Messungen der Löslichkeit von Schwermetallsulfiden fehlen fast vollständig, aber die wenigen in der Literatur auffindbaren Daten weisen darauf hin, daß die Löslichkeit sehr hoch ist, wenn der Druck ausreicht, die Dichte des Gases vergleichbar mit der Dichte flüssigen Wassers zu machen. Dann erhebt sich die Frage: wie wird die Löslichkeit eines Metallchlorids in Gegenwart von H_2S beeinflußt? Mit anderen Worten: wird ein Metallsulfid aus einer Gasphase ausgefällt genau wie aus flüssigem Wasser? Zu dieser Frage haben wir bisher noch keine Antwort. Sie gehört in ein Gebiet der physikalischen Chemie, in dem die Untersuchungen in den Anfängen stehen. Eine wichtige Veröffentlichung sei hierzu erwähnt: E. U. FRANCK [*18*] hat vor kurzem das Verhalten des Kalium-Chlorids und Chlorwasserstoffs in hochverdichtetem Wasserdampf untersucht. Er hat bewiesen, daß die Dissoziation des KCl in überkritischem Wasserdampf geringer ist als bei gewöhnlichen Temperaturen und daß die Dissoziation des Wassers bei konstanter Dichte mit der Temperatur zunimmt (s. Fig. 2). Man kann daraus spekulieren, daß bei hohen Temperaturen die nichtionisierten Halogenverbindungen beständiger sind und die zunehmenden Konzentrationen an Wasserstoffionen die Löslichkeit der Sulfide vergrößern könnten. Aber solche Gedanken sind nicht sehr lohnend ohne zusätzliche Daten.

Zusammenfassung

Wir haben noch keine umfassende Lösung für das Problem des Transports der Bestandteile von Erzlagerstätten gefunden. Die erzbildenden Lösungen kann man — zum Teil durch experimentelle Untersuchungen bestätigt — als Produkte sich abkühlender Magmen oder während der Metamorphose erhitzter Sedimente befriedigend erklären. Die Temperaturen, Drucke und Zusammensetzungen erzbildender Lösungen lassen sich nur innerhalb breiter Grenzen abschätzen, aber die möglichen Bereiche werden durch die Arbeiten der letzten Jahre immer enger. Der gleichzeitige Transport von Schwermetallen und Schwefel in derselben Lösung bleibt ein Problem. Wir können Berechnungen über Löslichkeiten von Sulfiden bei niedrigen Temperaturen machen und sie mit geringerer Genauigkeit zu höheren Temperaturen extrapolieren; gleichfalls sind Berechnungen über Flüchtigkeiten bei hohen Temperaturen und Extrapolationen zu niedrigen Temperaturen und höheren Drucken möglich. Aber für mehrere Metalle ergeben solche Berechnungen keine Transportmengen befriedigender Größe, um Lagerstättenausmaße zu erklären. Zwei Annahmen scheinen Erklärungsmöglichkeiten anzubieten, um diese Schwierigkeit zu beseitigen: die Bildung von Komplex-Ionen bei niedrigen Temperaturen und der Transport von Metallverbindungen, gelöst in hochverdichtetem Wasserdampf, bei hohen Temperaturen. Diese Annahmen bedürfen der Bestätigung durch weitere experimentelle Arbeiten.

Herrn Dr. K. H. WEDEPOHL danke ich herzlich für wertvolle Diskussionen und für Durchsicht des Manuskripts.

Literatur

[*1*] GORANSON, R. W.: Amer. J. Sci. **22**, 481 (1931); A **35**, 71 (1938). — [*2*] TUTTLE, O. F., u. N. L. BOWEN: Geol. Soc. Amer. Memoir **74**, 84 (1958). — [*3*] WINKLER, H. G. F.: I. Geochim. et Cosmochim. Acta **13**, 42 (1957). II. (mit PLATEN, H. v.) Geochim. et Cosmochim. Acta **15**, 91 (1958). III. (mit PLATEN, H. v.) Geochim. et Cosmochim. Acta **18**, 294 (1960). — [*4*] HARNED, H. S., u. B. B. OWEN: The physical chemistry of electrolyte solutions. Amer. Chem. Soc. Monograph 95, 2. Aufl. (1950). — [*5*] PITZER, K. S.: J. Amer. Chem. Soc. **59**, 2365 (1937). — [*6*] ELLIS, A. J.: Econ. Geol. **54**, 1035 (1959). — [*7*] FYFE, W. S., F. J. TURNER u. J. VERHOOGEN: Geol. Soc. Amer. Memoir **73**, 142 (1958). — [*8*] LATIMER, W. M.: Oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions. New York: Prentice-Hall 1952. — [*9*] BARTON, P. B.: Econ. Geol. **52**, 333 (1957). — Chemical environment of ore deposition and the problem of low-temperature ore transport. In: Researches in Geochemistry, hrsg. v. P. H. ABELSON, S. 279—300. New York: John Wiley & Sons 1959. — [*10*] DICKSON, F. W., G. TUNELL, E. F. LAWRENCE u. R. HORTON: Geol. Soc. Amer. Bull. **68**, 1822 (1957). — [*11*] BARNES, H. L.: Sphalerite solubilities in sulfide solutions. Geol. Soc. Amer., Abstracts of Denver Meeting, 1960, S. 53. — [*12*] TREADWELL, W. D., u. H. HEPENSTRICK: Helv. chim. Acta **32**, 1872 (1949). — [*13*] HEMLEY, J. J.: Econ. Geol. **48**, 113 (1953). — [*14*] MURATA, K. J.: Amer. J. Sci. **258**, 769 (1960). — [*15*] RUBEY, W. W.: Geol. Soc. Amer. Bull. **62**, 1111 (1951). — [*16*] KRAUSKOPF, K. B.: Econ. Geol. **52**, 786 (1957). — Use of equilibrium calculations in finding the composition of a magmatic gas phase. In: Researches in Geochemistry, hrsg. v. P. H. ABELSON, S. 260—278. New York: John Wiley & Sons 1959. — [*17*] KUBASCHEWSKI, O., u. E. LL. EVANS: Metallurgical thermochemistry, 2. Aufl. London: Butterworth-Springer, Ltd. 1956. — [*18*] FRANCK, E. U.: Z. physik. Chem. ,N. F. **8**, 92 ,107, 192 (1956). — [*19*] NOYES, A. A., Y. KATO u. R. B. SOSMAN: Z. physik. Chem. **73**, 1 (1910).

Stanford University, California

Eingegangen am 16. Februar 1961

Kurze Berichte

Das Problem der Abhängigkeit des Stoffwechsels von der Körpergröße

Von A. LOCKER, Wien

A. Einleitung

Seit den grundlegenden Arbeiten RUBNERS [*25*], [*26*] ist die Tatsache, daß der auf die Gewichtseinheit bezogene Stoffwechsel verschieden großer Tiere nicht gleich hoch ist, sondern sich mit Zunahme der Körpergröße vermindert, Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen. RUBNER verallgemeinerte den von ihm zunächst an warmblütigen (homoiothermen) Tieren erhobenen Befund, daß der gewichtsbezogene Stoffwechsel trotz seiner Verminderung mit der Körpergröße pro Oberflächenein-

heit etwa konstant bleibt, zum sog. *Oberflächengesetz*, für welches er am Warmblüter eine einleuchtende Erklärung geben konnte. Soll nämlich die Körpertemperatur verschieden großer Tiere gleich hoch bleiben, dann muß der hohe Wärmeverlust der mit relativ großer Oberfläche versehenen kleinen Tiere durch eine hohe Wärmeproduktion kompensiert werden. Da der Wärmeverlust der Oberfläche proportional ist, erscheint es plausibel, daß er gerade durch einen pro Oberflächeneinheit konstanten Stoffwechsel ausgeglichen wird. Später machte RUBNER [*26*] die Beobachtung, daß eine nach der Oberfläche sich richtende Stoffwechselabhängigkeit auch bei wechselwarmen (poikilothermen) Tieren vorkommt, bei welchen eine im Zusammenhang mit der Thermoregulation stehende Beziehung des Stoffwechsels zur Oberfläche nicht angenommen werden kann, so daß für die Allgemeingültigkeit des sog. Oberflächengesetzes eine breitere Basis in Erwägung gezogen werden muß.

Tatsächlich ist der Zusammenhang mit der Thermoregulation nur *ein* möglicher Aspekt für das Verständnis einer Oberflächenabhängigkeit des Stoffwechsels. Über einen genügend großen Gewichtsbereich betrachtet, müssen auch poikilotherme Tiere bei Erhöhung der Körpergröße eine etwa der Oberfläche proportionale Verminderung des Stoffwechsels zeigen, wenn nicht Schwierigkeiten für eine ausreichend schnelle Ableitung der entstehenden Wärme auftreten sollen [*7*]. Eine Übertragung der bei kleinen Tieren hohen gewichtsbezogenen Stoffwechselintensität auf große Tiere würde außerdem zu morphologisch unmöglichen Konsequenzen führen [*7*]. Allerdings haben in neuerer Zeit voneinander unabhängige Untersuchungen [*3*], [*12*] zeigen können, daß auch bei Säugetieren nicht eine genaue Oberflächenabhängigkeit des Stoffwechsels vorliegt, sondern eine Abhängigkeit, die am besten als $^3/_4$-Potenz des Körpergewichts approximiert werden kann.

Für die Beschreibung der Beziehung zwischen Stoffwechsel und Körpergröße wird häufig die Formel:

$$M = bW^a \quad (M = \text{Stoffwechsel}, W = \text{Gewicht [„weight"]}, a, b = \text{Konstanten})$$

angewandt. Sie geht bei Bezugnahme auf die Einheit des Gewichts (M/W, z.B. als Atmungsquotient Q_{O_2}) in die Form über:

$$M/W = bW^{a-1}.$$

Bei logarithmischer Transformation und mit $a - 1 = \alpha$, erhält man:

$$\log Q_{O_2} = \log b + \alpha \log W.$$

α stellt die Neigung der Geraden oder (bei statistischer Behandlung der Resultate) den Regressionskoeffizienten dar. Bei formaler Oberflächenabhängigkeit ($W^{2/3}$) wird $\alpha = -0{,}333$, bei Gewichtsproportionalität (W^1) wird $\alpha = 0$. Einer 3/4-Potenz von W entspricht sonach ein $\alpha = -0{,}25$.

Die Konstante b bedeutet den Stoffwechsel für die Gewichtseinheit ($W = 1$) und stellt unter gewissen Bedingungen eine artspezifische Größe dar.

Der Stoffwechsel der Organismen kann in seiner Beziehung zur Körpergröße *intra*spezifisch (bei Tieren ein und derselben systematischen Art, aber verschiedenen Gewichts und Alters) und *inter*spezifisch untersucht werden; in letzterem Falle werden verschieden große adulte Tier-Arten zusammengefaßt. Die Voraussetzung dafür ist geometrisch ähnliche Gestalt und gleiches spezifisches Gewicht.

Häufig besteht nun keine statistisch signifikante Differenz zwischen einem Wert von $\alpha = -0{,}333$ und $\alpha = -0{,}25$. Dies bedeutet, daß der in letzter Zeit (namentlich für Säugetiere) in den Vordergrund geschobene Regressionskoeffizient $\alpha = -0{,}25$ [*12*], [*14*] tatsächlich keine Abweichung von einer Oberflächenabhängigkeit zum Ausdruck bringt. Die Schwankungsbreite erhobener Regressionskoeffizienten läßt sich auch daraus ersehen, daß z.B. bei Bezugnahme des Stoffwechsels eines Tieres auf das Gewicht ein Wert von α auftreten kann, der von $-0{,}333$ unterschieden ist. Wird aber der gleiche Stoffwechsel auf Oberflächeneinheit bezogen, zeigt er völlige Konstanz [*6*]. Wegen solcher und weiterer, noch näher zu zeigender Schwankungen in der Größe von α spricht man heute auch in allgemeinerer Weise vom Gesetz der Stoffwechselreduktion [*14*].

In diesem Übersichtsbericht verbietet der Raum eine ausführliche Darstellung der gesamten Problematik, doch soll versucht werden, gerade in der letzten Zeit neu bekanntgewordene Tatsachen zu Worte kommen zu lassen und ihre Bedeutung für den gegenwärtigen Stand des Problems — das kurz auf die Form: *„Oberflächengesetz, ja oder nein?"* gebracht werden kann — zu würdigen.

B. Innere und äußere Ursachen für die Stoffwechselreduktion. Die Rolle methodischer Variablen

Wenn wir die bei Warmblütern zur Thermoregulation und bei Kaltblütern zum Wärmeausgleich mit der Umgebung bestehenden Beziehungen als allgemeinen Rahmen betrachten, in welchem eine Abhängigkeit des Stoffwechsels von der Körpergröße verstanden werden kann, so ist damit noch nichts über die einzelnen Ursachen (Variablen, Parameter) gesagt, die diese Abhängigkeit tatsächlich herbeiführen. Wir werden hierfür sowohl im Organismus liegende Ursachen im Auge haben müssen wie auch Ursachen, die ihn von außen treffen.

Innere Ursachen sind z.B. mit zunehmendem Gewicht (und Alter) eintretende Veränderungen in der Konzentration von Enzymen [*1*] oder die relative Zunahme von stoffwechsel-inertem Material in der Zelle (und in den Organen), für welches das Bindegewebe repräsentativ sein kann [*28*]. Äußere Ursachen sind: Jahreszeitliche Klimaänderung (Temperatur, Feuchtigkeit), Licht, O_2-Spannung usw. Sie treten in der Auseinandersetzung der Organismen mit ihrer Umwelt in Erscheinung.

Von diesen Ursachen abgesehen, gibt es auch *Variable*, die ausschließlich *methodischer Natur* sind. Von ihrer Auswahl hängt die Größe der Regressionskoeffizienten weitgehend ab. Dieser Tatsache ist erst in letzter Zeit gebührende Beachtung geschenkt worden [*17*], und sie erfordert den Hinweis, daß nicht jeder ermittelte Wert von α darauf Anspruch erheben kann, tatsächliche Stoffwechseleigenschaften zum Ausdruck zu bringen. Die wesentlichsten methodischen Variablen sind:

1. Ausdehnung des Gewichtsbereichs. In manchen Fällen ist der (postembryonale) Gewichtsbereich, den eine Art aufweist, tatsächlich nicht sehr groß. Viel häufiger aber wird ein unzulänglicher Gewichtsbereich frei gewählt und ist dann für die Erkennung der eigentlichen Form der Regression zu eng.

2. Zusammensetzung des Inkubationsmediums. Bei der Messung der Atmung von Geweben in vitro bestehen weite experimentelle Freiheiten, wenn etwa eine endogene Atmung ebenso untersucht werden kann wie eine durch Substrat stimulierte. Ähnliches gilt für Wassertiere.

3. Bezugsbasis. Die Bezugnahme der Gesamtatmung auf das Gesamtgewicht oder auf das fettfreie Gewicht (als bessere Annäherung an eigentlich stoffwechselaktives Protoplasma) ergibt ebenso unterschiedliche Werte von α [*4*] wie der Gewebsatmung auf Feucht- oder Trockengewicht oder Desoxyribonukleinsäure [*8*].

4. Aktivitätszustand. Durch Nichtbeachtung des genuinen Aktivitätszustandes entsteht ein Fehler, wenn Tiere mit ähnlichem Gewichtsbereich, aber unterschiedlichen Werten von b zu einem interspezifischen Vergleich vereinigt werden.

5. Zusammensetzung des untersuchten Kollektivs. Wenn im intraspezifischen Vergleich der herangezogene Gewichtsbereich nicht dicht genug mit Punkten (Einzeldaten) erfüllt ist und im interspezifischen Vergleich gewichtsmäßig weit auseinanderliegende Tierarten untersucht werden, kommt es zu falschen Werten der Regression [*17*].

Als Beispiel sei eine intraspezifische Untersuchung der Größenabhängigkeit der Gehirnatmung der Ratte genannt [*31*], bei welcher durch eine zu geringe Zahl an Einzeldaten die wahre Gestalt der Regression (nämlich ihre phasische Natur, s. unten) [*11*] übersehen worden ist.

C. Mögliche Änderungen der Regression und ihr biologischer Bezugsbereich, dargelegt an der Wirkung der Temperatur

Wir dürfen annehmen, daß das Wechselspiel innerer und äußerer Ursachen bestimmte Wert von α bedingt. In Abhängigkeit von einem Vorherrschen bestimmter Faktoren überwiegen bestimmte Werte von α. Da die äußeren Faktoren im Zusammenwirken mit inneren in erster Linie den Aktivitätszustand des Tieres und seines Stoffwechsels bestimmen, werden wir sagen dürfen, daß *zwischen der Höhe des Stoffwechsels* (ausgedrückt durch b) *und seiner Abhängigkeit von der Körpergröße* (α) *bestimmte Beziehungsmöglichkeiten* bestehen. Sowohl die Abhängigkeit der α-Werte vom Vorherrschen bestimmter

Faktoren (bzw. bestimmter Werte des gleichen Faktors) als auch von der Höhe des Stoffwechsels läßt sich am Einfluß der *Temperatur* zeigen.

Wenn die Temperatur des Lebensraumes, ferner die Temperatur, der die Organismen vor der Untersuchung für längere Zeit im Laboratorium unterworfen werden (die Adaptations-Temperatur), und endlich die eigentliche Meß-Temperatur eine gewisse Beziehung zueinander zeigen, die natürliche Verhältnisse widerspiegelt, wird für den Gesamtstoffwechsel poikilothermer Tiere ein Wert von α erhalten, der offenbar *für die betreffende Tierart und ihre Beziehung zu einem bestimmten Lebensraum charakteristisch* ist. Dieser Wert von α kann einer Oberflächenabhängigkeit oder einer Gewichtsproportionalität entsprechen. Bedeutungsvoll ist, daß dieser Wert von α eine ganz bestimmte Veränderung erfährt, wenn die Werte der oben genannten Temperatur-Formen und ihr Verhältnis zueinander sich ändern. Diese Veränderungen lassen erkennen, daß *der bei Übereinstimmung von Untersuchungsbedingungen mit natürlichen Lebensbedingungen auftretende Wert* von α *ein Maximalwert ist* [9], [21], [24], [29], [30], denn meistens tritt eine Verminderung von α auf, bisweilen zugleich mit einer Erhöhung von b. Die Verminderung von α bedeutet, daß die Neigung der Regressionsgeraden sich erhöht (Fig. 1).

Übrigens tritt auch mit anderen Faktoren, z.B. dem Salzgehalt des Mediums bei Wassertieren, bei Übereinstimmung von Umwelts- und Untersuchungsbedingungen ein Maximalwert von α auf [23].

Bei Warmblütern ist in der sog. Thermoneutralitätszone — einem optimalen Behaglichkeitsbereich — der Stoffwechsel etwa oberflächenabhängig [20]. Die Reaktion auf eine abweichende, d.h. tiefere oder höhere Umgebungstemperatur besteht hier in einer *Steigerung des Stoffwechsels* (im Zusammenhang mit der Konstanterhaltung der Körpertemperatur); zugleich tritt eine *Verminderung von* α ein [20]. Wird durch besondere Maßnahmen der Mechanismus der Thermoregulation gestört und eine Hypothermie erzeugt, so sinkt der Stoffwechsel, und der Wert von α nimmt zu [22]; das gleiche Phänomen findet sich bei Herabsetzung von Stoffwechsel und Körpertemperatur im Winterschlaf [10].

Weil sich also sehr häufig der Wert von α vermindert, wenn der Wert von b steigt, hat es den Anschein, daß unter gewissen Bedingungen α eine Funktion von b ist. Zur mathematischen Beschreibung des Sachverhaltes dürfte daher die oben gegebene Formel nicht ausreichen, und erst eine nähere Kenntnis der Faktoren und ihrer Wechselbeziehungen wird uns möglicherweise gestatten, eine allen Tatsachen adäquate Formulierung der Abhängigkeit des Stoffwechsels von der Körpergröße im allgemeinen und des (wie später noch gezeigt wird) gleichzeitigen Überwiegens der Oberflächenabhängigkeit zu geben.

D. Qualitative Stoffwechseländerungen als Ursache für die Änderung von α

Wahrscheinlich darf schon heute gesagt werden, daß erst dort, wo der Stoffwechsel eine qualitative Veränderung erfährt, eine Änderung von α auftritt. Ein Hinweis darauf läßt sich aus Untersuchungen der Gewebsatmung in vitro gewinnen. Der Anstieg der Temperatur in vitro bis zu 37,5° C vermindert bei der Leberatmung normal ernährter und hungernder Säugetiere (Maus, Ratte, Meerschweinchen) den Wert von α in annähernd gleicher Weise [16]. Wird jedoch die Leberatmung durch 4,6-Dinitro-o-kresol (DNOC) gesteigert, so tritt bei hungernden Tieren mit Erhöhung von b wieder eine Verminderung von α ein, bei normal ernährten Tieren aber eine signifikante Zunahme [19]. Die Ursache liegt in der unterschiedlichen Glykogenkonzentration (Fig. 2).

Obwohl wir noch keinen direkten Beweis dafür haben, werden wir besonders bei Übereinstimmung von Untersuchungs- mit Umwelt-Bedingungen den Stoffwechsel als qualitativ verschieden von jenem ansehen müssen, der bei Änderungen dieser Bedingungen auftritt.

E. Der Phasencharakter der Regression und sein Verschwinden bei Stoffwechselsteigerung

Untersuchungen der letzten Zeit haben nachweisen können [15], [33], daß der Stoffwechsel intakter Tiere ebenso wie der von Geweben [17], intra- und interspezifisch, über dem gesamten Körpergrößenbereich nicht eine gleichbleibende Abhängigkeit von der Körpergröße zeigt, sondern daß Abschnitte der Regression mit verschiedenen Werten von α vorkommen, die *Phasen* oder „*Zyklen*" genannt werden können[1]).

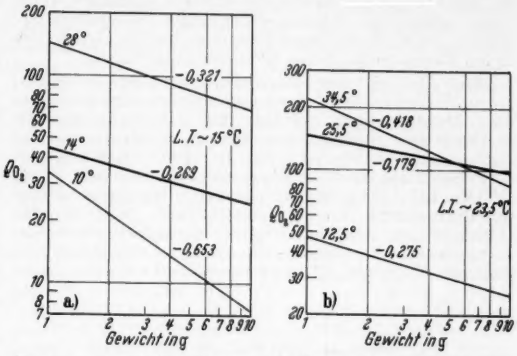


Fig. 1a u. b. Die Beziehung des O_2-Verbrauchs der Krabbe Uca pugnax zur Körpergröße. Tiere aus zwei verschiedenen Lebensräumen. a North Carolina; b Florida. Bei Übereinstimmung der Untersuchungstemperatur mit der (Durchschnitts)-Temperatur des Lebensraumes (L.T. ~15° C bei a, ~23,5° C bei b) ist die Neigung der Regressionsgeraden am geringsten (α am größten). *Ordinate:* Q_{O_2} (mm³ O_2/g Frischgewicht/Std); *Abszisse:* Körpergewicht in Gramm. Nach [29], [30], kombiniert und vereinfacht

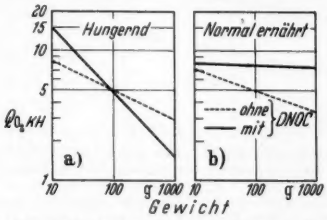


Fig. 2a u. b. Die Kohlenhydrat-Veratmung (Q_{O_2KH} als Ordinate) der Leber von Maus, Ratte und Meerschweinchen (bei 37,5° C) in ihrer Beziehung zur Körpergröße (Abszisse) unter Einfluß von DNOC. Bei hungernden Tieren (a) sinkt α ab, bei normal ernährten Tieren (b) nimmt α zu. Aus [19]

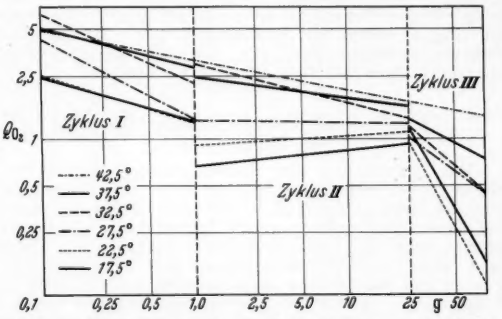


Fig. 3. „Zyklische" Regression der Leber-Atmung von Amphibien (im interspezifischen Vergleich) gegenüber der Körpergröße. Übergang in eine ununterbrochene Regression bei höheren Untersuchungstemperaturen. Zyklus I: (bei niederen Temperaturen) $\alpha \approx -0{,}333$; Zyklus II: $\alpha \approx 0$; Zyklus III: $\alpha < -0{,}333$. Ordinate: Q_{O_2} (mm³ O_2/mg Trockengewicht/Std); Abszisse: Körpergewicht in Gramm. Aus [15]

An der Gewebsatmung der Leber von Amphibien wurden z.B. 3 Zyklen gefunden [15] (Fig. 3). Für verschiedene Gewebe ist auch ein Zyklus mit positivem Regressionskoeffizienten nachgewiesen [11], [17], [18].

[1]) Die Bezeichnung „Zyklus" ist, wiewohl gebräuchlich [2], etwas mißverständlich, da es sich hier nicht um ein zyklisches Geschehen im strengen Sinne handelt (also Rückkehr einer nach der Zeit variierenden Größe zu einem Ausgangspunkt oder ein zyklisches Oszillieren der α-Werte um einen ausgezeichneten Wert), sondern einfach um Wachstums-Phasen, also um Abschnitte im gesamten Lebens-Zyklus.

Eine Aufteilung der Gesamtregression in Abschnitte erweist sich dort als notwendig, wo der gesamte Punkteschwarm nicht durch eine einzige lineare Regression erfaßt werden kann. Ein Kriterium der Aufteilbarkeit in Zyklen ist der statistisch signifikante Unterschied zwischen den Regressionskoeffizienten der einzelnen Abschnitte. Da es sich um Regressionsgeraden handelt, berühren sich an den Übergängen der Zyklen die Geraden nicht immer.

Die „Zyklen" der Regression stehen *mit ontogenetischen Stadien in Verbindung* und werden, zumindest was die Gewebsatmung anlangt, nur unter bestimmten methodischen Bedingungen erkannt, nämlich *wenn der Stoffwechsel niedrig* ist (Fig. 3). Bei Erhöhung der Gewebsatmung durch Stoffwechsel-Substrate oder durch DNOC [*13*], [*18*] geht eine phasische Regression in eine ununterbrochene über. Vernachlässigt man an der Gehirnatmung von Maus, Ratte, Meerschweinchen und Kaninchen die hier auftretende zyklische Regression (mit zwischen Maus und Ratte positivem und zwischen Ratte

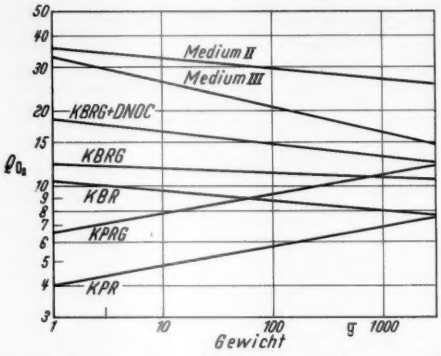


Fig. 4. Die Beziehung der Gehirnatmung von Maus, Ratte, Meerschweinchen und Kaninchen zur Körpergröße, in Abhängigkeit von der Höhe der Atmung. Koordinaten wie in Abb. 3. Aus [*8*]. KPR, KPRG: Krebs-Phosphat-Ringer ohne und mit Glucose; KBR, KBRG: Krebs-Bicarbonat-Ringer; Medium II und III: Inkubationsmedium (Ringer-Lösung) bestimmter Substratzusammensetzung

und Kaninchen negativem α) und betrachtet sie über dem gesamten Gewichtsbereich als einheitlich, dann wird die bei niedriger Atmung schwach positive Regression negativ (Fig. 4), wenn der Stoffwechsel durch DNOC oder Substrat stimuliert wird [*18*]. Zugleich tritt auch hier eine qualitative Änderung des Stoffwechsels ein.

F. Das Überwiegen der Oberflächenabhängigkeit des Stoffwechsels

Bei Betrachtung von Regressionskoeffizienten aus einem großen Material, das Gesamt- und Gewebsatmung wie auf Mitochondrien (d.h. die intrazellulären Träger der Atmungsenzyme) bezogene Enzym-Aktivitäten von Warm-, zum Teil auch Kaltblütern umfaßt [*17*], kann man nicht daran vorübergehen, daß *der Wert von* $\alpha = -0{,}333$ *eine gewisse ausgezeichnete Stellung* besitzt. So kommt er häufig bei Übereinstimmung von Untersuchungs- mit Umweltbedingungen (dann offensichtlich persistent) vor [*23*], [*29*], [*30*]; als Reaktion auf Veränderungen gegenüber einer solchen Übereinstimmung erscheint er zumindest als Durchgangswert. Unter Berücksichtigung gewisser Bedingungen hat also — in Beantwortung der eingangs gestellten Frage — das Oberflächengesetz Gültigkeit.

Wir müssen mehrere *Arten von Oberflächen* unterscheiden. Körperoberfläche und eigentlich respiratorische wie resorbierende Oberflächen (Kieme, Lunge, Darm) wollen wir außer Betracht lassen und nur die folgende Reihe untersuchen:

Organ — Zelle — Mitochondrion — Enzym.

An dieser Reihe läßt sich nicht nur die selbstverständliche Feststellung treffen, daß die relative Oberfläche von der größeren zur kleineren Einheit zunimmt, sondern daß (unter Berücksichtigung der Massen- und Mengenverhältnisse) auch die absolute Oberfläche eine Zunahme erfährt[1]). Pro Zeiteinheit könnte also an der Gesamtoberfläche der jeweils kleineren morphologischen Einheit ein größerer Stoffdurchtritt erfolgen als an der Oberfläche der größeren (wenn wir von den komplizierten biochemischen Mechanismen, die hier eine Rolle spielen, absehen). Dieser mögliche Stoffdurchtritt ist aber eben dadurch eingeschränkt, daß von der größeren Einheit eine *limitierende Funktion der Oberfläche* in bezug auf die von ihr enthaltene kleinere ausgeht.

Mit den limitierenden Oberflächen treten alle früher genannten Faktoren, natürlich auch die eigentlichen metabolischen Wirkstoffe (z.B. Substrate) in Beziehung. Einfache Berechnungen zeigen [*33*], daß Sauerstoff und CO_2 keine Bedeutung haben; erst Molekeln von der Größe der Stoffwechsel-Substrate und Enzyme spielen eine Rolle. Bei gegebener Konzentration an Enzymen wird ihre Aktivität durch die Substratkonzentration bestimmt. Nimmt diese zu, kann eine Aktivitätssteigerung so lange ungehindert erfolgen, wie die Permeation der Substratmolekeln nicht durch die Flächenausdehnung der Mitochondrienmembran begrenzt wird. In gleicher Weise wird die Oberfläche der Mitochondrien erst dann limitierende Funktion bekommen, wenn (bei pro Enzym gleichbleibender Substratkonzentration und damit bestimmter Aktivität) die Enzymkonzentration über eine gewisse Grenzkonzentration hinaus zunimmt. Wir sehen also, daß die ursächlichen *Faktoren* (Substrat, Enzym) *durch ihre Oberflächen-Konzentration*, d.h. ihr Verhältnis zur permeierten Oberfläche *wirksam* werden.

Es sind aber auch die Oberflächen der höheren Einheiten (Zelle, Organ) von Bedeutung; aus dem jeweiligen Überwiegen ihrer Beziehung zur Aktivität der Enzyme läßt sich z.B. das Vorkommen von Zyklen der Regression erklären. So ist am Wachstum des Rattengehirns die Erhöhung der Gewebsatmung [*11*] bis zu einem Körpergewicht von etwa 40 g mit einer Vermehrung der Mitochondrien verbunden [*27*]. Selbst wenn gleichzeitig eine Vergrößerung des Gesamtgehirns und damit eine relative Oberflächenverkleinerung nicht eintreten würde, muß durch die Mitochondrienvermehrung eine Grenzbedingung zustandekommen, bis zu welcher gerade noch Gewichts- (= Massen-) Proportionalität des Stoffwechsels in bezug auf die Mitochondrien besteht. Bei weiterem Anstieg der Mitochondrienzahl müssen Zelloberfläche, dann Gehirnoberfläche limitierende Eigenschaften bekommen; damit aber muß ein Knick in der Regression, d.h. eine neue Phase auftreten.

Unter Berücksichtigung neu hinzugekommener Fakten dürfte sich also auch heute die Auffassung der *Stoffwechselreduktion* als eines Phänomens, das *mit Oberflächenbegrenzung unlösbar verbunden* ist, rechtfertigen. Diese Auffassung wird auch durch varianzanalytische Untersuchungen bestärkt [*5*], [*32*]. Besonders bei Heranziehung eines großen (interspezifischen) Kollektivs treten alle anderen Variablen hinter den Faktoren, welche mit Oberflächenbegrenzung zusammenhängen, zurück [*3*], [*7*], [*12*], [*33*]. Auch das Vorkommen „zyklischer" Regressionen steht dazu nicht im Widerspruch [*17*].

Zusammenfassung

Für die Abhängigkeit des Stoffwechsels von der Körpergröße werden, neben verschiedenen möglichen Ursachen, besonders die häufig vernachlässigten methodischen Variablen herausgestellt. Es wird zu zeigen versucht, daß bei Übereinstimmung von Untersuchungsbedingungen mit Umweltverhältnissen am Gesamtstoffwechsel der Tiere ein bestimmter (maximaler) Wert des Regressionskoeffizienten (α) zwischen log Q_{O_2} und log Körpergewicht auftritt. Dieser Wert verändert sich (vielleicht in gesetzmäßiger Weise) bei Störung dieser Übereinstimmung durch experimentelle Beeinflussung: häufig vermindert er sich, wenn sich der Stoffwechsel erhöht. Die Änderungen der Werte von α unter verschiedenen Einflüssen dürften qualitative Stoffwechselveränderungen zur Grundlage haben. Dies läßt sich besonders deutlich dadurch zeigen, daß bei niederer

[1]) Das Volumen eines Organs wird von den Zellen ganz ausgefüllt; daher ist die gesamte Zelloberfläche sehr viel größer als die Organoberfläche. Obwohl die Mitochondrien nur einen Teil des Zellvolumens darstellen, übertrifft dennoch auch ihre Gesamtoberfläche die Zelloberfläche (z.B. beträgt die Oberfläche einer Leberzelle etwa 3000 μ^2, die Gesamtoberfläche der von ihr enthaltenen Mitochondrien aber etwa 25 500 μ^2). Ein ähnliches Verhältnis (etwa 10:1) kann auch für die gesamte Enzymoberfläche eines Mitochondrions: Mitochondrienoberfläche geschätzt werden.

Atmung (von Geweben) mehrere Abschnitte (Phasen oder Zyklen) der Regression auftreten, die bei stimulierter und qualitativ veränderter Atmung zum Verschwinden kommen. Die Würdigung der Rolle von im Organismus limitierenden Oberflächen läßt das überwiegende Vorkommen von Regressionskoeffizienten, die eine Oberflächenabhängigkeit des Stoffwechsels offenbaren ($\alpha \approx -0{,}333$), verständlich erscheinen.

Der Theodor-Körner-Stiftung zur Förderung von Wissenschaft und Kunst sei für die Bereitstellung von Mitteln zur Durchführung eines Teiles der angeführten eigenen Untersuchungen gedankt.

Literatur

[1] Barrows, C. H., M. J. Yiengst u. N. W. Shock: Gerontology 13, 351 (1958). — [2] Bertalanffy, L. v., in: W. W. Nowinski, Fundamental Aspects of Normal and Malignant Growth, S. 137—259. Amsterdam: Elsevier 1960. — [3] Brody, S., u. R. C. Proctor: Univ. Missouri Agr. Exp. Stat. Res. Bull. 166, 89 (1932). — [4] Buskirk, E. R., u. H. L. Taylor: Fed. Proc. 13, 21 (1954). — [5] Clark, D. P.: Biol. Bull. 108, 253 (1955). — [6] Ellenby, C.: J. Exp. Biol. 28, 492 (1951). — [7] Hemmingsen, A. M.: Rep. Steno Mem. Hosp. 4, 7 (1950). — [8] Jacob, M., L. Mandel u. P. Mandel: Experientia [Basel] 10, 218 (1954). — [9] Job, S. V.: Publ. Ontario Fish. Lab. 73, 1 (1955). — [10] Kayser, Ch.: Arch. Sci. Physiol. 4, 361 (1950). — C. R. Soc. Biol. [Paris] 144, 1111 (1950). — [11] Kayser, Ch., u. M. A. Lucot: C. R. Soc. Biol. [Paris] 153, 459 (1959). — [12] Kleiber, M.: Hilgardia 6, 315 (1932). — Physiol. Rev. 27, 511 (1947). — [13] Krebs, H. A.: Biochim. Biophys. Acta 4, 249 (1950). — [14] Lehmann, G.: Z. Naturforsch. 6b, 216 (1951). — [15] Locker, A.: Z. vergl. Physiol. 41, 249 (1958). — [16] Locker, A.: Pflügers Arch. ges. Physiol. 268, 553 (1959). — [17] Locker, A.: Amer. Natural. (in press) (1961). — [18] Locker, A., u. R.-M. Kaps: Z. exp. Med. 134, 29 (1960). — [19] Locker, A., u. R.-M. Locker: Pflügers Arch. ges. Physiol. (im Druck) (1961). — [20] Mount, L. E., u. J. R. Rowell: Nature [London] 186, 1054 (1960). — [21] Parwatheswararao, V.: Proc. Nat. Inst. Sci. India B 26, 64 (1960). — [22] Popovic, V.: Ann. N.Y. Acad. Sci. 80, 320 (1959). — [23] Rao, K. P.: J. Exp. Biol. 35, 307 (1958). — [24] Rao, K. P., u. T. H. Bullock: Amer. Naturalist 88, 33 (1954). — [25] Rubner, M.: Z. Biol. 19, 535 (1883). — [26] Rubner, M.: Biochem. Z. 148, 268 (1924). — [27] Samson, F. E., u. D. R. Dahl: Amer. J. Physiol. 196, 470 (1959). — [28] Sobel, H., H. A. Zutrauen u. J. Marmorston: Arch. Biochem. Biophys. 46, 221 (1953). — [29] Tashian, R. E.: Zoologica [N.Y.] 41, 39 (1956). — [30] Vernberg, F. J.: Biol. Bull. 117, 163 (1959). — [31] Weill, J. D., u. P. Mandel: C. R. Soc. Biol. [Paris] 147, 1818 (1953). — [32] Weymouth, F. W., J. M. Crismon, V. E. Hall, H. S. Belding u. J. Field: Physiol. Zool. 17, 50 (1944). — [33] Zeuthen, E.: Quart. Rev. Biol. 28, 1 (1953).

Österreichische Studiengesellschaft für Atomenergie, Abteilung Biologie, und Physiologisches Institut der Universität, Wien

Eingegangen am 11. November 1960

Kurze Originalmitteilungen

Für die Kurzen Originalmitteilungen sind ausschließlich die Verfasser verantwortlich

Der Einfluß von Versetzungen auf die Bildung von Anionen-Lücken bei Röntgenbestrahlung von NaCl-Kristallen

Bei der Verfärbung von Alkalihalogenid-Kristallen mit Röntgenstrahlen werden zusätzliche Anionenlücken gebildet. Da die kinetische Energie der entstehenden Photoelektronen nicht hinreicht, um durch elastischen Stoß auf Gitterionen die für die Lückenbildung erforderliche Verlagerungsenergie zu übertragen, sind bisher zwei spezielle Mechanismen für die Lückenbildung vorgeschlagen worden. Nach Varley[1]) können Anionen bei Mehrfachionisation ihre Gitterplätze verlassen, während nach Seitz[2]) die Lückenbildung an Versetzungen erfolgen soll.

Als experimentellen Beitrag zu diesem Problem haben wir in NaCl-Einkristallen an Hand der F-Zentrenbildung die Entstehung von Anionenlücken bei Röntgenbestrahlung in Abhängigkeit von der Versetzungsdichte untersucht. Die Versetzungsdichte, die durch Tempern und plastische Verformung geändert werden konnte, wurde durch Auszählen der angeätzten Durchstoßpunkte der Versetzungslinien durch die Kristalloberfläche im Lichtmikroskop ermittelt. Die Kristalle wurden mit 8 keV-Röntgenstrahlen bei Zimmertemperatur bestrahlt, wobei die F-Zentrenabsorption als Funktion der Bestrahlungszeit gemessen wurde. Wie aus Fig. 1 an zwei Verfärbungskurven von Kristallen mit stark verschiedener Versetzungsdichte ($1{,}1 \cdot 10^5$ bzw. $1 \cdot 10^8$ Versetzungen/cm²) zu ersehen ist, nimmt die Verfärbbarkeit mit steigender Versetzungsdichte zu. Die Tatsache, daß im Anfangsbereich der Bestrahlung (bis $t \approx 5$ min) sich die Verfärbungskurven der beiden Kristalle zunächst nur wenig unterscheiden, während im Verlauf der weiteren Bestrahlung die Verfärbungskurve des Kristalls mit der höheren Versetzungsdichte deutlich stärker ansteigt, weist darauf hin, daß durch Versetzungen die Bildung neuer Gitterlücken begünstigt wird. Nach einem einfachen Verfärbungsmodell ist die Bildungsrate der F-Zentren dN_F/dt der Lückenkonzentration $N_\square(t)$ proportional, so daß aus der gemessenen F-Zentrenkonzentration die Konzentration der Anionenlücken $N_\square(t)$ abgeschätzt werden kann. Das Ergebnis einer derartigen Berechnung von $N_\square(t)$ für die zwei Kristalle unterschiedlicher Versetzungsdichte ist in Fig. 2 wiedergegeben. Zu Beginn der Röntgenbestrahlung ist die Lückenkonzentration im versetzungsreicheren Kristall bereits etwas erhöht infolge der vorausgegangenen plastischen Verformung. Entscheidend ist jedoch die Zunahme der Lückenkonzentration mit steigender Bestrahlungsdauer. Aus Fig. 2 ist zu entnehmen, daß die Bildungsrate der Lücken $dN_\square/dt$ im versetzungsreicheren Kristall höher ist. Quantitative Angaben über die Konzentration der Anionenlücken als Funktion der Bestrahlungszeit sowie eine Diskussion der möglichen Gründe für die im Vergleich zur Erhöhung der Versetzungsdichte geringe Zunahme der Verfärbbarkeit sollen an anderer Stelle erfolgen. Die verwendeten Kristalle stammten von der Firma Korth in Kiel.

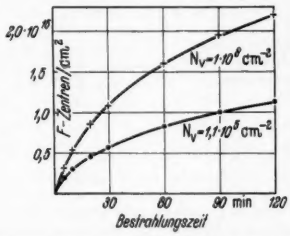


Fig. 1. Farbzentrenkonzentration als Funktion der Bestrahlungszeit mit Röntgenstrahlen in NaCl-Kristallen unterschiedlicher Versetzungsdichte N_V

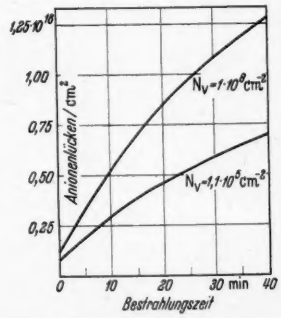


Fig. 2. Berechnete Lückenkonzentration zu den experimentellen Verfärbungskurven in Fig. 1

Das Ergebnis dieser Untersuchung zeigt, daß Versetzungen die Bildung von Anionenlücken bei Röntgenbestrahlung von Alkalihalogeniden begünstigen. Somit stützt dieser Befund

die Auffassung von SEITZ. Mit dem von VARLEY vorgeschlagenen Mechanismus lassen sich die Ergebnisse nur in Einklang bringen, wenn man annimmt, daß die Mehrfachionisation sich bevorzugt in Versetzungsgebieten abspielt. Ein Argument für diese letztgenannte Möglichkeit ist die bessere Wanderungs- und Unterbringungsmöglichkeit der großen Halogenatome auf Zwischengitterplätzen in aufgeweiteten Gitterbereichen im Versetzungsgebiet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für apparative Unterstützung dieser Arbeit.

Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, München

W. WAIDELICH, W. VON DER OSTEN und H. PEISL

Eingegangen am 23. Februar 1961

[1]) VARLEY, J. O. H.: J. Nucl. Energy 1, 130 (1954). — [2]) SEITZ, F.: Rev. Mod. Phys. 26, 7 (1954).

Verlauf der Magnetisierungsrichtung in Wänden ferromagnetischer Schichten

Elektronen, die durch eine ferromagnetische Schicht hindurchtreten, werden durch die Magnetisierung der Schicht abgelenkt. Dadurch lassen sich Inhomogenitäten der Magnetisierungsrichtung in der Schicht elektronenmikroskopisch abbilden[1–3]). Beim Übergang über eine ferromagnetische Bereichsgrenze (Wand) kann der Magnetisierungsvektor seine Richtung wegen der Austauschwechselwirkung nur stetig ändern. Bei defokussierter Abbildung[3]) ergibt sich im Bild einer Bereichsgrenze theoretisch der in Fig. 1 gezeichnete Intensitätsverlauf. Die Projektion eines um den Winkel γ_0 abgelenkten Elektronenstrahlers in die Zeichenebene von Fig. 1 schließt mit der Schichtnormalen den Winkel $\gamma = \gamma_0 \cdot \sin \Theta$ ein. (Θ Winkel zwischen Magnetisierungsrichtung und x-Achse.) Zwischen $\gamma(x)$ und der Intensität $I(\xi)$ in der defokussierten Ebene besteht die Beziehung

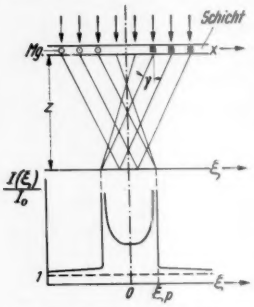


Fig. 1. Intensitätsverteilung in der defokussierten Ebene. Mg = Magnetisierung

$$I(\xi)/I_0 = (1 - z \cdot d\gamma/dx)^{-1} \tag{1}$$

(z Defokussierung, x, ξ Ortskoordinaten in der Objekt- bzw. Beobachtungsebene senkrecht zur Wand). Die Punkte in der Beobachtungsebene sind den Objektpunkten zugeordnet durch

$$\xi = x - z \cdot \gamma. \tag{2}$$

Die bei ξ_p auftretenden Pole sind wegen (1) bestimmt durch

$$1 - z \cdot d\gamma/dx = 0. \tag{3}$$

Sie konnten bisher in elektronenmikroskopischen Abbildungen von Wänden nicht beobachtet werden. Wenn jedoch bei defokussierter Abbildung eine hinreichend kleine Bestrahlungsapertur (etwa $1 \cdot 10^{-6}$) verwendet wird, können im Bilde der Wand zwei Intensitätsmaxima aufgelöst werden, die den Polen in Fig. 1 entsprechen. Neben den Intensitätsmaxima erscheinen im Bild einer Wand auch Interferenzstreifen (Fig. 2)*), die durch Überlappung der abgelenkten Elektronenwellen entstehen[4]). Für Néel-Wände, bei denen der Magnetisierungsvektor in der Schichtebene bleibt, kann man γ_0, das in diesem Falle ortsunabhängig ist, aus dem Abstand der Interferenzstreifen errechnen. Aus dem Abstand der Intensitätsmaxima bei verschiedenen Defokussierungen läßt sich

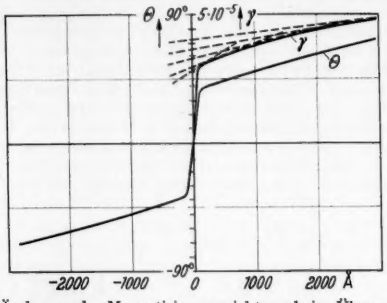


Fig. 3. Änderung der Magnetisierungsrichtung beim Übergang über eine Néel-Wand in einer 400 Å dicken Nickeleisenschicht. Abszisse x

der Verlauf der Magnetisierungsrichtung über die Wand hinweg ermitteln: Die Strahlen, die den Pol bei ξ_p bewirken, stammen von der Stelle x_p in der Objektebene her. In der γ-x-Ebene (Fig. 3) liegen sie auf einer durch (2) gegebenen Geraden. Jedes Wertepaar ξ_p, z liefert eine solche Gerade:

$$\gamma = \frac{1}{z} \cdot x - \frac{\xi_p}{z}.$$

Da die Geraden zugleich die Gl. (3) erfüllen, stellen sie Tangenten an den gesuchten Verlauf $\gamma(x)$ dar. Durch Messung möglichst vieler Wertepaare ξ_p, z läßt sich so $\gamma(x) = \gamma_0 \sin \Theta(x)$ zeichnerisch ermitteln. Für die in Fig. 2 hell abgebildete Wand sind $\gamma(x)$ und der daraus gewonnene Verlauf $\Theta(x)$ in Fig. 3 dargestellt. Man entnimmt der Kurve, daß sich ein großer Teil der Richtungsänderung in einem Bereich von höchstens 300 Å Breite vollzieht. Dies und das flache Auslaufen der Richtungsänderung zu beiden Seiten der Wand hängen mit den Streufeldern der Néel-Wand zusammen[5]).

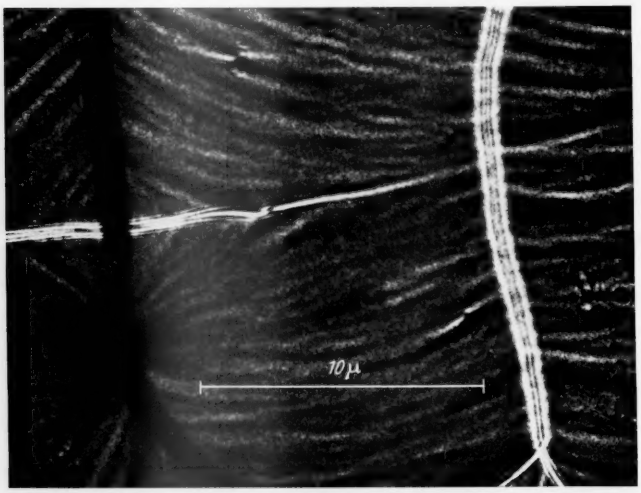


Fig. 2. Elektronenmikroskopisches Bild einer Wand mit Intensitätsmaxima

Forschungslaboratorium der Siemens & Halske AG., München

EKKEHARD FUCHS

Eingegangen am 8. März 1961

*) Die Untersuchung wurde mit dem Elmiskop I durchgeführt.

[1]) FULLER, H. W., u. M. E. HALE: J. Appl. Physics 31, 238 (1960). — [2]) BOERSCH, H., H. RAITH u. D. WOHLLEBEN: Z. Physik 159, 388 (1960). — [3]) FUCHS, E.: Naturwissenschaften 47, 392 (1960). — [4]) BOERSCH, H., H. R. HAMISCH, D. WOHLLEBEN u. K. GROHMANN: Z. Physik 159, 397 (1960). — [5]) FELDTKELLER, E.: Z. angew. Phys. 13, 161 (1961).

Strukturelle Veränderungen der Laves-Phasen $ZrAl_2$ und UAl_2 durch Uran- bzw. Zirkonzusätze

Nach Gefügebeobachtungen an Aluminium-Uran-Zirkon-Legierungen besteht zwischen $ZrAl_2$ im System Aluminium-Zirkon und UAl_2 im System Aluminium-Uran ein quasibinärer Schnitt[1]). Die genannten intermetallischen Verbindungen sind Laves-Phasen, wobei $ZrAl_2$ die hexagonale Struktur vom Typ C 14 ($MgZn_2$)[2]), UAl_2 die kubische vom Typ C 15 ($MgCu_2$)[3]),[4]) aufweist.

Guinier-Aufnahmen mit monochromatischer Cu K_α-Strahlung von Gußlegierungen im quasibinären Schnitt zeigten einerseits, daß das UAl_2-Gitter auch bei höheren Zirkonzusätzen erhalten blieb. Andererseits konnte eine ausgeprägte Löslichkeit von Uran in $ZrAl_2$ deshalb ausgeschlossen werden, weil die Gitterkonstanten des $ZrAl_2$ durch Uranzusätze keine merkliche Veränderung erfahren. Zur Überprüfung und Verfeinerung der durch Guinier-Aufnahmen erhaltenen Befunde wurden Präzisionsbestimmungen der Gitterkonstanten an einigen wärmebehandelten Legierungen des quasibinären Schnittes durchgeführt. Die Wärmebehandlung bestand aus einem 8tägigen Glühen bei 1050° C und 10^{-4} Torr mit nachfolgender Abschreckung in Argon. Die Präzisionsbestimmung erfolgte nach dem fokussierenden Rückstrahlverfahren mit Kupferstrahlung (Cu $K_{\alpha 1} = 1{,}5374$ kX, Cu $K_{\alpha 2} = 1{,}5412$ kX). Zur Auswertung wurden für jede Legierung die aus den einzelnen Interferenzen ermittelten Gitterkonstanten als Funktion von $\cos^2\vartheta$ aufgetragen. Durch die so erhaltene Schar von Meßpunkten wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate eine Gerade gelegt, deren Extrapolation auf $\vartheta = 90°$ jeweils einen der in Fig. 1 über der Konzentration aufgetragenen Gitterabstände ergab.

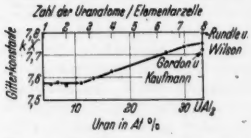


Fig. 1. Verlauf der Gitterkonstanten von UAl_2 im quasibinären Schnitt

Es wurde als Gitterkonstante für das reine UAl_2 7,7475 kX gemessen. Dieser Wert stimmt mit dem von P. GORDON und A. R. KAUFMANN angegebenen (7,72 kX)[3]) besser überein als mit demjenigen, der von R. E. RUNDLE und A. S. WILSON mitgeteilt wurde (7,795 kX)[4]). Wie aus Fig. 1 hervorgeht, bewirken Zirkonzusätze bis zu etwa 22 At.-% Zr eine nahezu lineare Verkleinerung der Gitterkonstanten des UAl_2. Auf eine Wiedergabe der Gitterabmessungen für $ZrAl_2$ in Fig. 1 ist verzichtet worden. Sie verlaufen von der Zusammensetzung der reinen Phase ausgehend für $a = 5{,}2703$ kX und $c = 8{,}7285$ kX ($c/a = 1{,}656$) bis zu etwa 11% Uran parallel zur Konzentrationsachse. Diese Werte ergaben sich bei der Auswertung der Rückstrahlaufnahmen unter Anwendung der Rechenmethode nach G. D. ARCHARD[5]). Sie stehen in guter Übereinstimmung mit den kürzlich von C. G. WILSON bestimmten Gitterabständen ($a = 5{,}271$ kX; $c = 8{,}73$ kX; $c/a = 1{,}656$)[2]).

Durch Dichtemessungen mittels der Auftriebsmethode in Äthylenbromid wurde im Zusammenhang mit den gemessenen Gitterabständen die Zahl der Atome in der Elementarzelle ermittelt. Aus diesen Untersuchungen kann gefolgert werden, daß die Zahl der Aluminium-Atome, die auf den Eckpunkten von vier Tetraedern in der Elementarzelle des UAl_2 angeordnet sind[6]), durch Einlagerung von Zirkon unverändert bleibt. Dagegen werden die ursprünglich in der Elementarzelle von UAl_2 vorhandenen acht Uranatome, die nach Art des Diamant-Typs angeordnet sind, durch Zirkon ersetzt, obgleich der Atomdurchmesser für Zirkon (3,24 kX) größer als derjenige von Uran (2,76 kX für α; 2,70 kX für β; 3,00 kX für γ) ist.

Die durch Zirkonzusätze bewirkte Kontraktion des UAl_2-Gitters kann somit nicht allein durch Atomgrößenbetrachtungen erklärt werden. Es muß vielmehr neben dem Bestreben nach Raumerfüllung im vorliegenden Fall noch mit anderen Bindungskräften gerechnet werden. Dies wird auch verständlich bei Anwendung einer Betrachtungsweise von R. L. BERRY und G. V. RAYNOR, aus der zwischen Laves-Phasen mit jeweils einer gemeinsamen Komponente nähere Zusammenhänge erhalten werden können[6]). Hierzu sind in Fig. 2 auf der Ordinate das Verhältnis der kürzesten Atomabstände im Gitter der reinen Komponenten ($W = d_A/d_B$) und auf der Abszisse die Parameter

$$S_{AA} = 100\,(d_{AA} - d_A)/d_A \quad \text{und} \quad S_{BB} = 100\,(d_{BB} - d_B)/d_B$$

aufgetragen. Es bedeuten dabei d_{AA} und d_{BB} die kürzesten Abstände zwischen den A- und B-Atomen in der Laves-Phase, und somit drücken S_{AA} und S_{BB} die prozentualen Abweichungen der zwischenatomaren Abstände in den Laves-Phasen gegenüber denen in den reinen Komponenten aus. In Fig. 2 wurden alle bisher bekannten Laves-Phasen mit Aluminium als gemeinsamer B-Komponente berücksichtigt[6]),[7]). Die Kurve für die S_{AA}-Werte zeigt dabei den erwarteten Verlauf. Ebenso liegt der Schnittpunkt der beiden Kurven wie erwartet beim Atomradienverhältnis von 1,225 und bei leicht negativen Abszissenwerten.

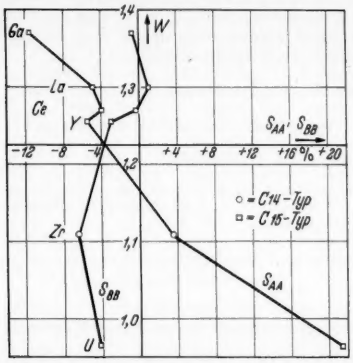


Fig. 2. Abhängigkeit der Parameter S_{AA} und S_{BB} von W bei Lavesphasen mit Al als B-Komponente

Dagegen weicht die S_{BB}-Kurve im interessierenden Bereich zwischen $ZrAl_2$ und UAl_2, also bei W-Werten unter etwa 1,10, vom normalen Verlauf ab. Hier wird das Bestreben nach Raumerfüllung von Einflüssen anderer Kräfte überlagert.

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, Abteilung für Sondermetalle

SIEGFRIED STEEB und GÜNTER PETZOW

Eingegangen am 16. März 1961

[1]) CHAKRABORTY, A.: Diplomarbeit T.H. Stuttgart 1959. — [2]) WILSON, C. G.: Acta crystallogr. 12, 660 (1959). — [3]) GORDON, P., u. A. R. KAUFMANN: Trans. AIME 2, 182 (1950). — [4]) RUNDLE, R. E., u. A. S. WILSON: Acta crystallogr. 2, 148 (1949). — [5]) ARCHARD, G. D.: Acta crystallogr. 6, 813 (1953). — [6]) BERRY, R. L., u. G. V. RAYNOR: Acta crystallogr. 6, 178 (1953). — [7]) COMPTON, V. B., u. B. T. MATTHIAS: Acta crystallogr. 12, 651 (1959).

Ein bemerkenswerter Deformationsmechanismus des lamellaren Perlits

Der Perlit ist neben dem Ferrit (α-Eisen) der wichtigste Gefügebestandteil unlegierter Stähle. Er entsteht bei der Abkühlung des Stahles durch Zerfall des Austenits (γ-Eisen) in Ferrit und Zementit (Fe_3C). Oft wird der Zementit in dünnen Lamellen ausgeschieden; man spricht dann von lamellarem Perlit.

Bei der Untersuchung eines Trennungsbruches ist uns ein Perlitkorn aufgefallen, das sich in eigenartiger Weise verformt hatte. Gleitspuren im benachbarten Ferrit wiesen auf eine zufällige sekundäre Quetschung des Kornes hin. Wir versuchten, den beobachteten Verformungsmechanismus durch Stauchung kleiner zylindrischer Probekörper nachzuahmen. Diese wurden aus dem unlegierten Stahl Ck 35 (0,35% C) nach vorausgehender Glühbehandlung ($5^1/_2$ Std 970° C) hergestellt. Das Gefüge war nach der Glühung weitgehend lamellarperlitisch; die mittlere Korngröße betrug etwa 2000 μ^2.

In einer Probe, die quasistatisch um 50% gestaucht worden war, konnten wir nach schwacher Ätzung mit alkoholischer Pikrinsäure im Längsschliff mit dem Lichtmikroskop einige Perlitkörner finden, die sich in derselben Weise verformt hatten. Die Fig. 1 und 2 sind charakteristische Beispiele für diese Erscheinung. Die räumlich zu denkenden Lamellenpakete sind offenbar unter der äußeren Belastung ausgeknickt bzw. umgeklappt. Man kann daher von einer Art „Knickbänder im lamellaren Perlit" sprechen.

Beim Einkristall kennt man die drei elementaren Deformationsmechanismen der Gleitung, der Zwillingsbildung und der Knickung, die bei hexagonalen Metallen auftritt, wenn Gleitung und Zwillingsbildung nicht möglich sind[1]). CAHN[2]) hat eine der Knickung verwandte Erscheinung (S-förmig gekrümmte Gleitlinien) an Aluminiumkristallen beobachtet, die er als „Knickbänder" bezeichnete.

Es liegt nahe, an diese bekannten Erscheinungen anzuknüpfen, obwohl der Perlit einen inhomogenen Aufbau besitzt. Die Tatsache, daß Knickbänder vorwiegend in großen Perlitkörnern mit gleichmäßig lamellarer Struktur und günstiger Orientierung zur Hauptspannungsrichtung auftreten, läßt erkennen, daß sie nur aus dem Zusammenwirken des spröden ortho-rhombisch kristallisierten Zementits mit dem duktilen kubisch-raumzentrierten Ferrit in lamellarer Schichtung zu verstehen sind.

Man kann den Mechanismus so deuten, daß der spröde Zementit den Ferrit an der freien Verformung behindert, insbesondere an einer Gleitung quer zu den Zementitlamellen. Der duktile Ferrit ermöglicht unter der äußeren Belastung den Druckspannungszustand, der notwendig ist, um den Ze-

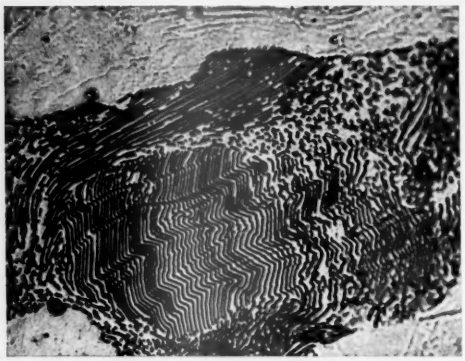


Fig. 1. Perlitkorn in einem unlegierten Stahl mit 0,35% C nach 50%iger Stauchung der Probe. Belastungsrichtung senkrecht. Nahezu parallele Knickbänder quer zur Lamellenrichtung. Vergrößerung 950:1

mentit plastisch zu biegen. Im Ferrit finden die aus geometrischen Gründen erforderlichen Gleitungen statt. Schließlich kann man, wenn man die einzelnen Ferrit- und Zementitlamellen wenigstens stückweise als Einkristalle auffassen darf, das Bild einer Schar geknickter Ferrit- und Zementitkristalle entwerfen.

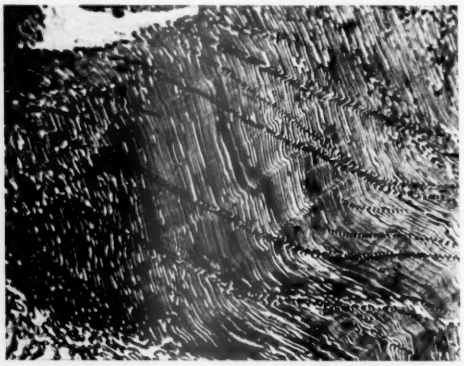


Fig. 2. Perlitkorn aus der gleichen Probe wie Fig. 1. Belastungsrichtung senkrecht. Korn mit hohem Zementitanteil. Schmale, stark ausgeprägte Knickbänder unter etwa 45° zur Lamellenrichtung, die von einer zweiten Schar unter 120° gekreuzt werden. Vergrößerung 950:1

Die Untersuchungen werden fortgeführt. Es wird zu einem späteren Zeitpunkt darüber an anderer Stelle ausführlicher berichtet.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung der Arbeit.

Staatliche Materialprüfungsanstalt an der Technischen Hochschule, Stuttgart

KARL WELLINGER und MANFRED PRÖGER

Eingegangen am 3. März 1961

[1]) SEEGER, A., in: Handbuch der Physik, hrsg. v. S. FLÜGGE, Bd. VII/2 Kristallphysik II, S. 5. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1958. — [2]) CAHN, R. W.: J. Inst. Met. 79, 129 (1951).

Zur Kristallstruktur von $LiInO_2$

Vor einiger Zeit haben wir über die neuen Verbindungen $LiInO_2$ und $NaInO_2$ berichtet[1]). Nach den Pulveraufnahmen kristallisiert $LiInO_2$ tetragonal in der Raumgruppe $I4_1/amd - D_{4h}^{19}$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Besetzt sind die Punktlagen: 4 In in 4(a), 4 Li in 4(b) und 8 O in 8(e) mit $z = 0{,}25_0$. Berechnete und beobachtete Intensitäten stimmten für dieses trial-and-error-Modell gut überein. Kleinere, jedoch sicher vorhandene Abweichungen ließen sich nur deuten, wenn a) partielle Fehlordnung (~7%) im „Kationen"-Teilgitter oder b) für die 8 O in 8(e) $z \neq 0{,}25_0$ angenommen wurde. Gesichert schien, daß $LiInO_2$ isotyp mit α-$LiFeO_2$[2]) ist, für das ebenfalls $z_0 = 0{,}25$ angegeben wird.

Zur Entscheidung zwischen den Möglichkeiten a) und b) haben wir Einkristalle von $LiInO_2$ untersucht. Die Züchtung dieser Einkristalle war schwierig, da sich $LiInO_2$ — unter Verflüchtigung von Li_2O — bereits ab 650° C[3]) merklich zersetzt. Sie gelang schließlich nach vielen Vorversuchen, als wir $LiInO_2$-Pulver in einem Ni-Bömbchen 24 Std lang bei 1200° C unter Argon temperten. Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen nach [010] (Cu- und Mo-Strahlung) bestätigten die bereits vorher angenommene Raumgruppe, $I4_1/amd - D_{4h}^{19}$. Aus Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen nach [010] wurde z_0 zu $z = 0{,}23_2$ bestimmt. Es wurden alle zu erwartenden Reflexe beobachtet [50 Reflexe ($h0l$) im Mo-K_α-Bereich; $R = R' = 0{,}11$]. Für partielle Fehlordnung im „Kationen"-Teilgitter fanden sich keine Anzeichen.

Man kann den α-$LiFeO_2$-Typ ($c/a \sim 2$) vom NaCl-Typ ableiten, indem zwei Elementarzellen des NaCl übereinander gestellt werden[2]). Da hier jedoch sicher $z_0 \neq 0{,}25$ ist, kann man diesen Struktur-Typ mit gleichem Recht wohl auch als sich vom Anatas-Typ ableitende „gefüllte" Gerüststruktur[4]) bezeichnen.

Im gleichen Strukturtyp kristallisieren auch $LiScO_2$ und $LiYO_2$[5]). Hier konnten in ähnlicher Weise Einkristalle erhalten werden, die wir zur Zeit röntgenographisch untersuchen.

Die ausführliche Mitteilung unserer Ergebnisse erfolgt in der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. W. KLEMM möchten wir auch an dieser Stelle für die wohlwollende und fördernde Bereitstellung von Institutsmitteln danken.

Münster/Westf., Anorganisch-Chemisches Institut der Universität

RUDOLF HOPPE und HANS-JOACHIM RÖHRBORN

Eingegangen am 17. März 1961

[1]) HOPPE, R., u. B. SCHEPERS: Z. anorg. allg. Chem. 295, 233 (1958). — [2]) BARBLAN, F., E. BRANDENBERGER u. P. NIGGLI: Helv. chim. Acta 27, 88 (1944). — [3]) HOPPE, R., u. B. SCHEPERS: Unveröff. — [4]) BUERGER, M. J.: J. Chem. Physics 15, 1 (1947). — [5]) Vgl. HOPPE, R.: Angew. Chem. 71, 457 (1959).

Zur Kristallstruktur von Di-benzol-molybdän (0) und Di-benzol-wolfram (0)[1])

Die aus infrarotspektroskopischen Messungen[2]) bereits hervorgehende große Ähnlichkeit des Molekelbaus von Di-benzol-chrom(0) mit seinen höheren Homologen Di-benzol-molybdän(0)[3]) und Di-benzol-wolfram(0)[4]) legte die Frage nahe, ob auch die Kristallstrukturen der beiden Verbindungen mit dem kubischen Bau des Di-benzol-chroms(0)[5]), [6]) übereinstimmen würden.

Aus Debye-Scherrer-Aufnahmen mit Cr-Kα-Strahlung ergaben sich für $Mo(C_6H_6)_2$ und $W(C_6H_6)_2$ zwar untereinander sehr ähnliche, von $Cr(C_6H_6)_2$ jedoch völlig verschiedene, wesentlich linienreichere Diagramme. Eine kubische Struktur war damit auszuschließen. Ein Vergleich der Diagramme mit denen anderer Aromaten-Metall-π-Komplexe zeigte, daß sie sowohl in der Anordnung als auch der Intensität der Linien weitgehend mit denen der rhombisch kristallisierenden Verbindungen Ruthenocen[7]) und Osmocen[8]) übereinstimmten. Es gelang durch Vergleich mit den entsprechenden Linien des $Ru(C_5H_5)_2$-Diagramms, die Debye-Scherrer-Aufnahmen von $Mo(C_6H_6)_2$ und $W(C_6H_6)_2$ vollständig zu indizieren und die Gitterkonstanten der rhombischen Elementarzellen zu bestimmen.

Tabelle 1

	$Mo(C_6H_6)_2$	$W(C_6H_6)_2$
a	7,56 ± 0,03 Å	7,41 ± 0,03 Å
b	9,71 ± 0,03 Å	9,31 ± 0,03 Å
c	12,67 ± 0,03 Å	12,30 ± 0,03 Å
V_{Zelle}	930 ± 7 Å³	849 ± 6 Å³
Formeleinheiten pro Zelle . .	4	4
$V_{Molekel}$ . . .	232 ± 2 Å³	212 ± 2 Å³
Röntgendichte ϱ	1,80 ± 0,01 g · cm⁻³	2,66 ± 0,02 g · cm⁻³

Da die systematischen Auslöschungen in den Diagrammen der beiden Verbindungen dieselben sind wie für $Ru(C_6H_6)_2$, ist als wahrscheinliche Raumgruppe ebenfalls Pnma anzunehmen. Die Frage, ob die Benzolringe in den beiden Komplexen normale sechszählige oder, wie neuerdings für $Cr(C_6H_6)_2$ erwiesen[9], [6]), dreizählige Symmetrie besitzen, kann auf Grund der vorliegenden röntgenographischen Ergebnisse noch nicht entschieden werden. Die pyknometrisch ermittelten Dichten von 1,80 g · cm^{-3} für $Mo(C_6H_6)_2$ und 2,66 ± 0,04 g · cm^{-3} für $W(C_6H_6)_2$ stimmen gut mit den Röntgendichten überein.

Auffallend erscheint, daß das Molvolumen von $Mo(C_6H_6)_2$ größer ist als das von $W(C_6H_6)_2$. Dies steht in Übereinstimmung mit dem Gang der aus den Symmetriekraftkonstanten $k_{Me\text{-}R}$ eines „Dreimassenmodells" abzuschätzenden Metall-Ring-Bindungsstärken[10]).

Tabelle 2

	$Cr(C_6H_6)_2$	$Mo(C_6H_6)_2$	$W(C_6H_6)_2$
$V_{Molekel}$ Å^3 . . .	225	232	212
$k_{Me\text{-}R}$ mdyn · Å^{-1} .	2,5	2,3	2,7

Unsere Untersuchungen werden fortgesetzt.

Wir sind der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung einer Röntgenapparatur sowie der Firma Perutz GmbH., München, für freundliche Unterstützung mit Filmmaterial sehr zu Dank verbunden.

Institut für Anorganische Chemie der Universität, München

R. Schneider und E. O. Fischer

Eingegangen am 25. März 1961

[1]) Über Aromatenkomplexe von Metallen XLIX. — XLVIII. Mitt.: Fischer, E. O., u. K. Ulm: Chem. Ber. (im Druck). — [2]) Fritz, H. P.: Diss. T. H. München 1958. — [3]) Fischer, E. O., u. H. O. Stahl: Chem. Ber. **89**, 1805 (1956). — [4]) Fischer, E. O., F. Scherer u. H. O. Stahl: Chem. Ber. **93**, 2065 (1960). — [5]) Weiss, E., u. E. O. Fischer: Z. anorg. allg. Chem. **286**, 142 (1956). — [6]) Jellinek, F.: Nature [London] **187**, 871 (1960). — [7]) Hardgrove, G. L., u. D. H. Templeton: Acta crystallogr. **12**, 28 (1959). — [8]) Jellinek, F.: Z. Naturforsch. **14b**, 737 (1959). — [9]) Fritz, H. P., u. W. Lüttke: Internat. Conf. Co-ord. Chem. London 1959, Spec. Publ. Nr. 13, Chem. Soc. [London] 1959, S. 123. — [10]) Fritz, H. P., u. R. Schneider: Noch unveröff.

Über chemische und röntgenographische Untersuchungen an Ammoniumparawolframaten

Aus verdünnten Ammoniumwolframat-Lösungen wurden durch langsames Verdunsten bei Zimmertemperatur nadelförmige Ammoniumparawolframatkristalle erhalten. Die chemische Analyse der reinen Fraktion ergab:

	$(NH_4)_2O$	WO_3	H_2O
Berechnet	8,03	85,85	6,12
Gefunden	7,95	85,90	5,95

Dies entspricht einer Zusammensetzung von $5\,(NH_4)_2O \cdot 12\,WO_3 \cdot 11\,H_2O$. Die Verbindung wurde erstmals 1847 von Kerndt[1]) dargestellt. Kerndt und Schabus[2]) beschrieben die Kristalle als orthorhombisch, während Marignac[3]) und Taylor[4]) die rhombische Form auf eine komplizierte Zwillingsbildung nach ersterem trikliner und nach letzterem monokliner Kristalle zurückführten.

Es wurden die Gitterdimensionen aus Schwenk- und Äquator-Weißenberg-Aufnahmen um die *c*- und *a*-Achse mit Cu-K_α-Strahlung bestimmt:

$a_0 = 19{,}29 \pm 0{,}04$ Å $\quad b_0 = 24{,}46 \pm 0{,}04$ Å $\quad c_0 = 11{,}02 \pm 0{,}03$ Å

Das sich daraus ergebende Achsenverhältnis $a_0 : b_0 : c_0 = 0{,}789 : 1 : 0{,}450$ stimmt weitgehendst mit den morphologischen Werten[2]) überein (0,7995 : 1 : 0,4582). Aus Weißenberg-Aufnahmen der nullten, ersten und zweiten Schichtlinie bei Drehung um [001] sowie der nullten und ersten bei Drehung um [100] wurden die systematischen Auslöschungen ermittelt: (hkl) alle Ordnungen; (h00), (0k0), (00l) nur mit h, k, l = 2n vorhanden; (hk0) nur für h = 2n, (0kl) nur für k = 2n, (h0l) nur für l = 2n vorhanden. Dies führt unmittelbar auf die charakteristische Raumgruppe Pbca-D_{2h}^{15}. Die mit Hilfe von i-Amylalkohol als Pyknometerflüssigkeit bestimmte Dichte liegt bei $d^{25°} = 4{,}13$ g/cm^3, woraus sich für die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle 4 ergibt (berechnet: 3,99).

Die untersuchten Kristalle waren relativ flächenarm (Fig. 1a). Es traten neben den rhombischen Bipyramiden {111} nur noch die I. und II. Pinakoide (äußerst selten auch (001)) auf. Schabus beobachtete außerdem (310), (710) sowie (16 1 0).

Bei der Neutralisation von Ammoniumwolframat-Lösungen mit konzentrierter Salzsäure entstehen dagegen bei Versuchstemperaturen bis zu etwa 50° C ebenfalls nadelförmige Kristallisationsprodukte (Fig. 1b). Nach Marignac

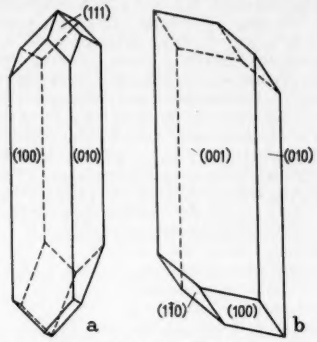


Fig. 1. Kristalle der Verbindung $5(NH_4)_2O \cdot 12\,WO_3 \cdot nH_2O$ mit $n = 11$ (Bild a) bzw. $n = 7$ (Bild b). Näheres im Text

handelt es sich hierbei um eine trikline Modifikation des Ammoniumwolframat-Hendekahydrats. Chemische Analysen lieferten allerdings nach Trocknung über P_2O_5 folgende Prozentgehalte (3. Zeile Analysenwerte nach mehrtägiger Aufbewahrung im Trockenschrank bei 45° C):

	$(NH_4)_2O$	WO_3	H_2O
Berechnet	8,22	87,80	3,98
Gefunden	7,98	87,86	3,94
	7,84	86,40	5,54

Es liegt also offensichtlich die Verbindung $5(NH_4)_2O \cdot 12\,WO_3 \cdot 7\,H_2O$ vor.

Aus Schwenk- und Weißenberg-Aufnahmen sowie goniometrischen Vermessungen wurden Gitterkonstanten und Achsenwinkel ermittelt:

$a_0 = 21{,}44 \pm 0{,}04$ Å	$\alpha = 113{,}60°$	Marignac 119,03°
$b_0 = 23{,}58 \pm 0{,}04$ Å	$\beta = 117{,}80°$	117,55°
$c_0 = 13{,}40 \pm 0{,}03$ Å	$\gamma = 63{,}02°$	65,78°

Hieraus ergibt sich das kristallographische Achsenverhältnis zu $a_0 : b_0 : c_0 = 0{,}909 : 1 : 0{,}568$. Das aus den Winkelwerten von Marignac ermittelte Achsenverhältnis[5]) beträgt: $a : b : c = 0{,}9785 : 1 : 1{,}2154$. Auf Grund der bestimmten Dichte von 4,15 g/cm^3 ergibt sich für die Zahl der Formeleinheiten/Elementarzelle 4 (berechnet 4,09).

Untersuchungen des sich bei höheren Temperaturen bildenden Pentahydrats sowie eines Natrium-Ammonium-Parawolframats sind zur Zeit im Gange.

Mineralogisch-Petrographisches Institut und Museum der Humboldt-Universität, Berlin (Direktor: Prof. Dr. W. Kleber)

M. Hähnert

Eingegangen am 18. März 1961

[1]) Kerndt, T.: J. prakt. Chem. **41**, 190 (1847). — [2]) Schabus, J.: Bestimmung der Krystallgestalten in chemischen Laboratorien erzeugter Produkte, S. 38; Preisschrift, Wien 1855. — [3]) Marignac, C.: Ann. chim. phys. [3], **69**, 25 (1863). — [4]) Taylor, T. M.: J. Amer. Chem. Soc. **24**, 629 (1902). — [5]) Groth, P.: Chemische Kristallographie, II, 615. Leipzig: W. Engelmann 1908.

Oxidationsprodukte binärer intermetallischer Phasen der Alkalimetalle: $NaTlO_2$ (kubisch) aus NaTl

Durch Erhitzen geeigneter *Mischungen* (z. B. Li_2CO_3/In_2O_3, Na_2O_2/Tl_2O_3) haben wir eine Reihe bislang unbekannter ternärer Oxide der Alkalimetalle darstellen können[1]). Dieses Verfahren hat zwei Nachteile. Einmal ist die Darstellung

inniger Mischungen der Ausgangsstoffe nicht immer einfach, und zweitens tritt merkliche Reaktion meist erst bei höherer Temperatur ein. Es erschien zweckmäßiger, geeignete intermetallische Phasen der Alkalimetalle, in denen die Komponenten des darzustellenden ternären Oxids bereits „atomar gemischt" vorliegen, zu oxidieren. Über die Oxidationsprodukte binärer intermetallischer Phasen der Alkalimetalle ist nur wenig bekannt.

Durch Oxidation feingepulverter NaTl-Proben bei 250° C unter trockenem O_2 haben wir $NaTlO_2$ erhalten, das nach Pulveraufnahmen (Cu-K-Strahlung, Kammerradius 28,6 mm) kubisch-flächenzentriert mit $a = 4{,}76$ Å kristallisiert (NaCl-Typ, $Z = 2$; Na- und Tl-Teilchen statistisch verteilt; $d_{pyk} = 7{,}98$, $d_{rö} = 7{,}99$ g · cm^{-3}). Beim Erhitzen findet Umwandlung zum hexagonalen[2]) $NaTlO_2$ statt. Durch Tempern von $NaTlO_2$ (kub.) haben wir inzwischen Einkristalle von $NaTlO_2$ (hex.) erhalten. Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen nach [10.0] (Cu-K- und Mo-K-Strahlung) bestätigten die zuvor aus Pulveraufnahmen berechneten Gitterkonstanten [$a = 3{,}353$ Å (Pulver: 3,351 Å), $c = 16{,}51_3$ Å (Pulver: 16,52 Å)] und die vorher angenommene Raumgruppe $R\bar{3}m - D_{3d}^5$.

In ähnlicher Weise erhielten wir $LiInO_2$[1]) aus LiIn und $KTlO_2$[2]) aus KTl. — Mit der Verfeinerung der $NaTlO_2$-Struktur (hex.) und der Darstellung weiterer ternärer Oxide der Alkalimetalle aus binären intermetallischen Phasen sind wir beschäftigt. Die ausführliche Mitteilung unserer Ergebnisse erfolgt an anderer Stelle.

Herr Professor Dr. Dr. h. c. W. Klemm hat uns durch Bereitstellung von Institutsmitteln fördernd unterstützt.

Münster/Westf., Anorg. Chem. Institut der Universität

Rudolf Hoppe
und Hans-Joachim Röhrborn

Eingegangen am 17. März 1961

[1]) Vgl. z. B. Hoppe, R.: Angew. Chem. **71**, 457 (1959). — [2]) Hoppe, R., u. G. Werding: Z. anorg. allg. Chem. **307**, 174 (1961).

10.13-Dioxo- und 7.10.13-Trioxo-hexadecansäure sowie 10.13-Dihydroxy-hexadecansäuremethylester und Hexadecan-triol-(1.10.13)*)

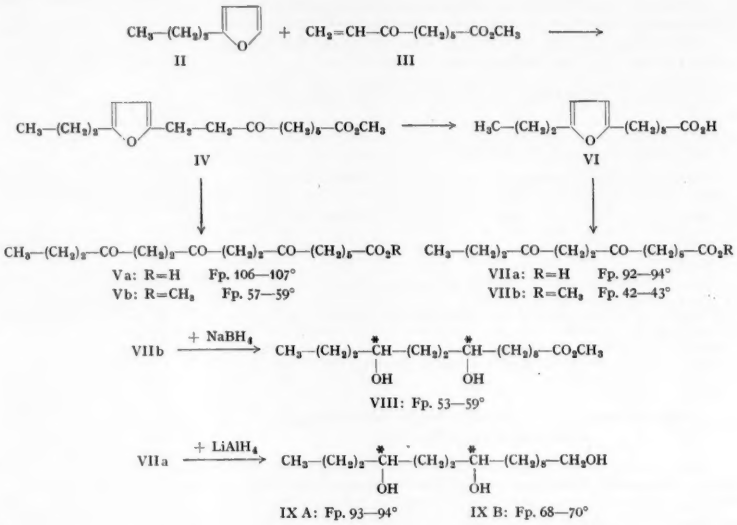
Es ist schon lange bekannt, daß zahlreiche Insektenarten spezifische Duftstoffe (Pheromone) sezernieren. Besonders interessant sind die artspezifischen Sexuallockstoffe, die von Insekten zum Zwecke der Anlockung des anderen Geschlechts ausgeschieden werden. Bei den Verbindungen, deren Strukturaufklärung in jüngster Zeit gelang, handelt es sich um aliphatische, ungesättigte Alkohole bzw. Ester. So konnten Butenandt u. Mitarb. den Sexuallockstoff der Wasserwanze (Belostoma indica) als trans-Δ^2-Hexenol-acetat[1]) und den des Seidenspinners (Bombyx mori) als Hexadeca-dien-(10.12)-ol-(1)[2]) (I) aufklären.

$$CH_3-(CH_2)_2-CH=CH-CH=CH-(CH_2)_6-CH_2OH$$
I

Nach unserer Methode zur Darstellung langkettiger aliphatischer Mono- und Dicarbonsäuren unter Verwendung von Vinyl-(ω-carbalkoxy-alkyl)-ketonen, die sich in den vergangenen Jahren als sehr fruchtbar erwiesen hat[3]), haben wir vor kurzem die im Titel genannten Substanzen erhalten. Wegen ihrer strukturellen Verwandtschaft mit dem Alkohol I ist es wünschenswert, unsere Substanzen biologisch zu testen.

Die substituierende Addition von α-Propyl-furan (II) an Vinyl-(ε-carbomethoxy-pentyl)-keton (III) mit wäßriger schwefliger Säure als Katalysator führt nach zweitägigem Erhitzen unter Stickstoff zum 2-Propyl-5-(3-oxo-8-carbomethoxy-octyl)-furan (IV). Durch mehrstündiges Kochen unter Rückfluß mit methanolischer Salzsäure erhält man ein Gemisch aus 7.10.13-Trioxo-hexadecansäure (Va) und 7.10.13-Trioxo-hexadecansäure-methylester (Vb), das mit 20%iger Na_2CO_3-Lösung quantitativ getrennt wird. Reduziert man die Oxo-Gruppe von IV nach Huang-Minlon mit Hydrazinhydrat in Diäthylenglykol, so entsteht unter gleichzeitiger Verseifung das 2-Propyl-5-(8-carboxy-octyl)-furan (VI). Die analoge Furanringaufspaltung von VI führt unter teilweiser Veresterung zu einem Gemisch aus 10.13-Dioxo-hexadecansäure (VIIa) und 10.13-Dioxo-hexadecansäuremethylester (VIIb). Die Trennung von VIIa und VIIb gelingt mit 20%iger Na_2CO_3-Lösung durch Aufschlemmen in kaltem, destilliertem Wasser, wobei VIIb zurückbleibt und das Na-Salz von VIIa in Lösung geht.

Die selektive $NaBH_4$-Reduktion von VIIb in einem Methanol/Dioxan-Gemisch liefert den 10.13-Dihydroxy-hexa-decansäuremethylester (VIII) vom Fp. 53—59°. Das Schmelzintervall deutet auf das Vorliegen eines Gemisches der zwei möglichen Racemate hin. Die $LiAlH_4$-Reduktion von VIIa in absol. Tetrahydrofuran führt zum Hexadecan-triol-(1.10.13) (IX A + IX B), das von 73 bis 80° schmilzt. Durch Umkristallisieren aus 40%igem Äthanol erhält man IX A vom Fp. 93—94°; durch Verdünnen der Mutterlauge mit soviel Wasser, bis keine weitere Fällung mehr eintritt, wird IX B erhalten, das nach dem Umkristallisieren aus 25%igem Äthanol bei 68 bis 70° schmilzt.



Institut für Organische Chemie der Universität, Erlangen

Emil Buchta und Friedrich Fuchs

Eingegangen am 17. März 1961

*) 4. Mitt. der Reihe: Über die Synthese langkettiger Carbonsäuren unter Verwendung von Vinyl-(ω-carbalkoxy-alkyl)-ketonen; 3. Mitt.: Naturwissenschaften **48**, 98 (1961); 2. Mitt. **46**, 14 (1959); 1. Mitt.: **45**, 439 (1958).

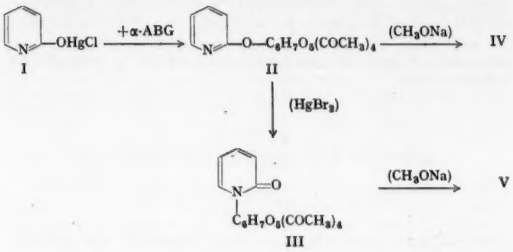
[1]) Butenandt, A., u. Nguyên-Đâng Tam: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **308**, 277 (1957). — [2]) Butenandt, A.: Naturwissenschaften **46**, 461 (1959). — Hecker, E.: Umschau **1959**, 499. — Butenandt, A., R. Beckmann, D. Stamm u. E. Hecker: Z. Naturforsch. **14b**, 283 (1959). — [3]) Bayer, W.: Diss. Erlangen 1958. — Heinz, G.: Diss. Erlangen 1959. — Rein, W.: Diss. Erlangen 1960. — Fuchs, F.: Diplomarb. Erlangen 1960.

Über eine O→N-Umglykosylierung mit Hilfe von Quecksilber(II)-bromid

Zur Synthese von Nucleosiden, bei denen der N-glykosidisch gebundene Zuckerrest ein H-Atom substituiert, das an einer Laktam-Laktim-Tautomerie beteiligt ist, wendet man das Hilbert-Johnson-Verfahren[1]) oder das Quecksilber-Verfahren[2]),[3]) an. Bei beiden Methoden können neben den N-Glykosiden auch die isomeren O-Glykoside entstehen. Am Beispiel der Synthese des Pyridon-(2)-N-glucosids untersuchten wir den Mechanismus der Bildung eines N-Glucosids mit Nucleosideigenschaften nach der Quecksilber-Methode.

Die aus äquimolaren Mengen Pyridon-(2), KOH und $HgCl_2$ in wäßriger Lösung bereitete Quecksilberverbindung

besitzt die Struktur I. Beim Kochen von I mit α-Acetobromglucose (α-ABG) in Toluol bildet sich zunächst 2-Hydroxypyridin-O-tetraacetyl-β-D-glucosid (II). Nach mehrstündigem Erhitzen kann schließlich nur noch Pyridon-(2)-N-tetraacetyl-D-glucosid (III) isoliert werden. Die Bildung von III erfolgt auf dem Wege einer O→N-Umglykosylierung von II und wird



von den durch Umsetzung von I mit α-ABG entstehenden Quecksilber(II)-halogeniden bewirkt. III wird zweckmäßiger durch O→N-Umglykosylierung des aus 2-Hydroxypyridinsilber und α-ABG in Toluol in hoher Ausbeute anfallenden II durch mehrstündiges Erhitzen mit $HgBr_2$ in Toluol dargestellt. Aus den acetylierten Glucosiden II und III können durch Umesterung mit katalytischen Mengen Natriummethylat[4]) leicht die entsprechenden Glucoside IV und V dargestellt werden.

Tabelle

Substanz	Fp.	$[\alpha]_D^{22°}$
2-Hydroxypyridin-O-tetraacetyl-β-D-glucosid (II)	110,5—111,5°	0° (c = 5,0; Chloroform)
2-Hydroxypyridin-O-β-D-glucosid (IV)	170 —173°	—8,0° (c = 2,6; Dimethylformamid)
Pyridon-(2)-N-tetraacetyl-D-glucosid (III)	190,5—191°	+ 88,4° (c = 5,0; Chloroform)
Pyridon-(2)-N-D-glucosid (V)	203,5—204,5°	+ 52,6° (c = 2,3; Wasser)

Das O-Glucosid (IV) ist außerordentlich säurelabil, es fehlt im IR-Spektrum die C=O-Bande. Das N-Glucosid (V) ist gegen Säuren sehr stabil, im IR-Spektrum ist die Bande für eine polarisierte C=O-Gruppe deutlich ausgeprägt.

Aus α-ABG bildet sich nach dem Quecksilber-Verfahren zunächst unter Waldenscher Umkehrung ein O-Glucosid mit β-Konfiguration. Es besteht die Möglichkeit, daß auch die O→N-Umglykosylierung unter Waldenscher Umkehrung erfolgt und zum N-α-Glucosid führt, denn sowohl III als auch V zeigen eine positive Drehung. Von der anomerisierenden Wirkung von $HgBr_2$ in Verbindung mit HBr macht man bei der Bildung von Alkyl-α-D-glucosiden aus Alkyl-β-D-glucosiden bereits Gebrauch[5]).

Pharmazeutisches Institut der Universität, Leipzig

GÜNTHER WAGNER und HELMUT PISCHEL

Eingegangen am 16. März 1961

[1]) HILBERT, G.E., u. T.B. JOHNSON: J. Amer. Chem. Soc. **52**, 4489 (1930). — [2]) DAVOLL, J., u. B.A. LOWY: J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1650 (1951). — [3]) FOX, J.J., N. YUNG, J. DAVOLL u. G.B. BROWN: J. Amer. Chem. Soc. **78**, 2117 (1956). — [4]) ZEMPLEN, G., u. E. PASCU: Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 1613 (1929). — [5]) LINDBERG, B.: Acta chem. scand. **2**, 426 (1948).

Darstellung und Eigenschaften aktivierter Verbindungen der Indol-3-essigsäure

In letzter Zeit werden als Zwischenprodukte des pflanzlichen Wachstumshormons Indol-3-essigsäure (IES) Indol-3-acetyl-Coenzym A (IES-CoA)[1]),[2]), Indol-3-acetyl-Adenylat (IES-AMP)[2]) und Indol-3-acetyl-Phosphat (IES-P)[3]) entweder als die eigentlich für die Wachstumsauslösung verantwortlichen Formen des Wuchsstoffes oder als intermediäre Zwischenprodukte bei der Bildung von Konjugationsprodukten der IES mit Aminosäuren diskutiert. Es sollten daher diese Verbindungen dargestellt und charakterisiert werden.

IES-CoA: Darstellung durch Acylieren von CoA in wäßriger Lösung mit Indolacetylcarbonsäureäthylester (IACE) modifiziert nach WIELAND und RUEFF[4]). Ausbeute 30% in bezug auf CoA; Verhältnis von IES:Thioesterbindung 1:1.

IES-CoA ergibt beim Versetzen mit Salkowski-Reagenz[5]) an Stelle der für IES üblichen kirschroten Farbe (Max. 540 mμ) eine blauviolette (Max. 580 mμ). Diese Farbreaktion gehorcht dem Beerschen Gesetz zwischen 0,02 und 0,35 μM und stellt somit einen empfindlichen Nachweis für IES-CoA dar[2]). Nach

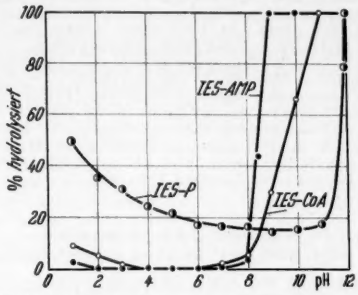


Fig. 1. Stabilität der Verbindungen bei verschiedenen pH-Werten (37° C, 60 min)

alkalischer Hydrolyse des Thioesters ergibt sich im UV-Licht ein Differenzspektrum mit einem Maximum bei 235 mμ: $E \cdot 10^{-3} = 2{,}3$. Die Verbindung setzt sich mit Glycin, Cystein, Asparaginsäure zu den entsprechenden N-acylierten Aminosäuren um. Die Stabilität des Thioesters bei verschiedenem pH und bei physiologisch wichtiger Temperatur und Zeitdauer ist in Fig. 1 dargestellt.

IES-AMP: Darstellung durch Acylieren von Adenosinmonophosphat mit IACE, modifiziert nach MOYED und LIPMAN[6]). Ausbeute 55% in bezug auf das Nukleotid. Das

Tabelle. *Rf-Werte der Verbindungen auf Whatman Nr. 1-Papier in verschiedenen Lösungsmitteln* (aufsteigend)

I: Äthanol:0,1 Natriumacetat (pH 4,5) = 1:1. II: Isobuttersäure:NH_3:H_2O = 66:1:33. III: 60 g $(NH_4)_2SO_4$ in 100 ml 0,1 M Natriumphosphatpuffer pH 6,6 und 2 ml n-Propanol.

	I	II	III
IES	0,80	0,85	0,22
IES-CoA	0,55	0,65	0,05
IES-AMP	0,63	0,60	0,02
IES-P	0,60	0,55	0,37

Anhydrid wurde chromatographisch im Lösungsmittel II gereinigt. IES : Anhydridbindung : AMP = 1:0,99:1. Nach alkalischer Hydrolyse tritt keine Verschiebung im UV-Spektrum im Gegensatz zu Benzoyl-AMP[7]) ein. IES-AMP stellt ein gutes Acylierungsmittel für Aminosäuren und Peptide dar, was besonders zur Gewinnung kleinster Mengen von IES Konjugaten mit ^{14}C- markierten Aminosäuren benutzt werden kann. Die Stabilität von IES-AMP bei verschiedenem pH ist in Fig. 1 gezeigt.

IES-P: Darstellung durch Acylieren von K_2HPO_4 in 33%igem wäßrigem Pyridin mit IACE, modifiziert nach AVISON[8]). Ausbeute 33% in bezug auf Phosphat. Nach chromatographischer Reinigung zeigt die Analyse: IES : Anhydridbindung : PO_4 = 1:1:1,08.

IES-P setzt sich quantitativ mit Hydroxylamin zu IES-Hydroxamsäure um, ist aber nicht befähigt, Aminosäuren zu acylieren. Diese Verbindung ist instabiler als die vorangegangenen Verbindungen, besitzt jedoch eine relativ größere Stabilität im alkalischen Bereich (Fig. 1). Die *Rf*-Werte aller Verbindungen in drei verschiedenen Entwicklergemischen sind in der Tabelle zusammengefaßt. Die Substanzen können durch Fluoreszenz oder Löschung im UV-Licht, durch Sprühen mit Salkowski-Reagenz oder mit dem Hydroxamsäurereagenz auf dem Papier nachgewiesen werden. Alle Verbindungen waren im Avenazylinder-Streckungswachstumstest ebenso aktiv wie äquimolare IES-Konzentrationen, dabei kann aber nicht entschieden werden, ob die Molekel selbst wirksam ist oder das nach enzymatischer Hydrolyse freigesetzte IES. IES-AMP und IES-CoA haben sich als Zwischenprodukte bei der Bildung von Indolacetursäure in Leberextrakten erwiesen[2]).

Herrn Professor Dr. A. C. LEOPOLD wird für die ständige Förderung und Hilfe gedankt.

Department of Horticulture, Purdue University, Lafayette, Indiana U.S.A., und Botanisches Institut der Universität, München

M. H. ZENK

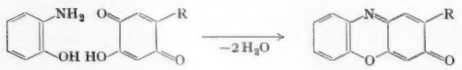
Eingegangen am 8. März 1961

[1]) LEOPOLD, A. C., u. F. GUERNSEY: Proc. nat. Acad. Sci. [Wash.] **39**, 1105 (1953). — SIEGEL, S. M., u. A. W. GALSTON: Proc. nat. Acad. Sci. [Wash.] **39**, 1111 (1953). — ANDREAE, W. A., u. M. W. VAN YSSELSTEIN: Plant Physiol. **31**, 235 (1956). — BENNET-CLARK, T. A., u. A. W. WHEELER: J. Exp. Bot. **10**, 468 (1959). — [2]) ZENK, M. H.: Z. Naturforsch. **15b**, 436 (1960). — [3]) RHODES, A., u. R. DE B. ASHWORTH: Nature [London] **169**, 76 (1952). — [4]) WIELAND, T., u. L. RUEFF: Angew. Chem. **65**, 186 (1953). — [5]) TANG, Y. W., u. J. BONNER: Arch. Biochem. Biophys. **13**, 11 (1947). — [6]) MOYED, H. S., u. F. LIPMAN: J. Bacteriol. **73**, 117 (1957). — [7]) KELLERMAN, G. M.: J. Biol. Chem. **231**, 427 (1958). — [8]) AVISON, A. D. W.: J. Chem. Soc. [London] 732 (1955).

Die Bildung von 2,5-Dioxy-p-benzochinon bei der Autoxydation des Hydrochinons im dreiphasigen System

Die Isolierung von Zwischenprodukten der Autoxydation des Hydrochinons und anderer Polyoxybenzole ist in alkalischer Lösung in Gegenwart von Sauerstoff nahezu unmöglich. Die Weiterreaktion erfolgt über radikalische Zwischenstufen in verschiedenen Richtungen mit erheblicher Reaktionsgeschwindigkeit. Erst wenn durch Herabsetzen des p_H-Wertes die Reaktionsbedingungen modifiziert werden, besteht Aussicht, Reaktionsstufen zu markieren, so wie es neuerdings FLAIG und SALFELD[1]) gezeigt haben.

Die Bildung von Huminsäuren aus Hydrochinon im dreiphasigen System über fester Kieselsäure (vgl. folgende Mitteilung) hat zwar eine starke Verminderung der Ausbeute des Endproduktes, aber andererseits auch eine so drastische Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge, daß berechtigte Aussichten bestehen, unter diesen Bedingungen Zwischenprodukte abzufangen. Hierzu wurde nach beginnender Rotfärbung (nach etwa 60 min) der Reaktionslösung von Hydrochinon über Kieselsäure jeweils eine wäßrige Lösung von o- bzw. p-Aminophenol zugesetzt, in der Annahme, daß durch Bildung von Phenoxazon das von WEISSBERGER u. Mitarb. diskutierte Hydroxy-p-benzochinon nachgewiesen werden kann (R = H):



Die Reaktionslösung wurde nach 24 Std erst mit Äther und dann mit heißem Xylol extrahiert. In letzterem Lösungsmittel wurde ein in bräunlich-blauen Nadeln kristallisierender Stoff isoliert, der in seinem allgemeinen Verhalten, seiner elementaren Zusammensetzung und seinem Schmelzpunktsverhalten (bei 240 bis 250° Schwarzfärbung, Aufschäumen bei 280° unter teilweiser Sublimation im Schmelzpunktsröhrchen) auf 3-Oxy-phenoxazon-(2) hindeutete. Ber.: C 61,57; H 3,31; N 6,58%. Gef.: C 65,8; H 3,92; N 6,89%.

Das mit Eisessig und Natriumacetat hergestellte und aus Eisessig umkristallisierte Acetylderivat ergab mit 228° einen Schmelzpunkt, der dem vom 3-Oxy-phenoxazon-(2) gewonnenen entspricht.

Im IR- sowie UV-Spektrum konnten die für Phenoxazone geforderten Banden bzw. Maxima festgestellt werden[2]).

Der Vergleichsversuch von p-Aminophenol mit Hydrochinon bzw. o-Aminophenol ohne Hydrochinon ergab kein 3-Oxy-phenoxazon-(2), wodurch gezeigt werden konnte, daß die Autoxydation von Hydrochinon über Kieselsäure, deren Endprodukte synthetische Huminsäuren sind, über 2,5-Dioxy-p-benzochinon erfolgt (R = OH).

Agrikulturchemische und bodenkundliches Institut der Universität, Göttingen

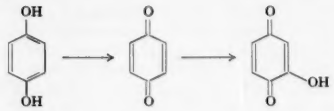
W. ZIECHMANN

Eingegangen am 28. März 1961

[1]) FLAIG, W., u. J. CHR. SALFELD: Naturwissenschaften **47**, 516 (1960). — [2]) ZIECHMANN, W.: Brennstoff-Chem. **41**, 334 (1960).

Über das Auftreten von radikalischen Zwischenstufen bei der Bildung synthetischer Huminsäuren aus Hydrochinon

Es ist bereits seit langem vermutet worden[1]), daß die Oxydation von Hydrochinon zu synthetischen Huminsäuren über radikalische Zwischenstufen verläuft. Gewöhnlich wird der Anfangsphase dieser unübersichtlichen Reaktion ein von JAMES, SNELL und WEISSBERGER[2]) diskutierter Reaktionsverlauf zugrunde gelegt, bei welchem bemerkenswerterweise ein unmittelbarer Übergang eines benzoiden Systems in ein chinoides erfolgen soll und schließlich Hydroxy-p-benzochinon gebildet wird:



Inzwischen ist auch von FLAIG und SALFELD[3]) auf spektroskopischem Wege die Existenz des Hydroxy-p-benzochinons nachgewiesen worden. Von hier ab verliert sich die Reaktion im Dunkeln, und weitere Zwischenstufen waren bislang nicht faßbar.

Die Annahme, daß bereits in dieser Phase Radikale gebildet werden, stützte sich auf folgende Beobachtungen: 1. für die gefärbten Zwischenstufen gilt das Lambert-Beersche Gesetz nicht, — 2. die Reaktion wird durch eingestrahltes UV-Licht beschleunigt, — 3. es tritt keine Reaktionsordnung besonders deutlich hervor.

Das Auftreten von Radikalen, gerade in dieser Phase, ließe viele Eigenschaften der Endprodukte dieser Reaktion, der synthetischen Huminsäuren, in anderem Lichte erscheinen.

Der Nachweis der fraglichen Radikale war unter den üblichen Reaktionsbedingungen (wäßrige Hydrochinonlösung, Zugabe von Natronlauge und Durchleiten von Sauerstoff, also im zweiphasigen System) nicht möglich. Erst als die äußeren Bedingungen entscheidend geändert wurden (wäßrige Hydrochinonlösung über fester Kieselsäure mit Luftsauerstoff, also im dreiphasigen System mit neutraler Reaktion) konnte durch Einleiten von Stickstoffmonoxyd sowie in Gegenwart von Styrol die Reaktion gehemmt werden.

Die Einwirkung von Stickstoffmonoxyd führte zu einer Huminsäure, die sich in ihrer elementaren Zusammensetzung, außer durch den Stickstoffgehalt, von analogen Huminsäure-Vorstufen kaum, von endoxydierten Huminsäuren dagegen deutlich unterscheidet:

Elementare Zusammensetzung von	% C	% H	% N
Huminsäure-Vorstufen (Parallelversuch, ohne ·NO)	62,6	3,9	—
Huminsäure-Vorstufen (nach Einleiten von ·NO)	63,4	3,9	0,8
Huminsäuren (endoxydiert, im 3-phasigen System)	59,6	4,27	—

Auch im IR-Spektrum läßt sich der Einfluß des Stickstoffmonoxyds verdeutlichen. Ein Vergleich mit den unter sonst gleichen Bedingungen (aber unter Ausschluß von · NO) gebildeten und in bestimmten Zeitintervallen entnommenen Huminsäurevorstufen läßt eine ungefähre Abschätzung des Auftretens der so nachgewiesenen Radikale zu. Demnach erfolgt ihre Bildung unmittelbar vom Hydrochinon aus, bevor also Hydroxy-p-benzochinon in nennenswerten Mengen gebildet wird.

Wenn sich an Hand charakteristischer Banden das mit Stickstoffmonoxyd stabilisierte Produkt zeitlich einigermaßen in die Autoxydation des Hydrochinons einordnen läßt, weicht es doch an einigen Stellen seines IR-Spektrums einerseits von den analogen Verbindungen, den Huminsäure-Vorstufen, andererseits von stickstoffhaltigen Huminsäuren ab. Veränderungen sind zu beobachten bei:

$6{,}33\,\mu = 1580\,\mathrm{cm}^{-1}$ (Schulter, mitunter Bande)
$6{,}54\,\mu = 1530\,\mathrm{cm}^{-1}$ (schwache Bande)
$6{,}76\,\mu = 1480\,\mathrm{cm}^{-1}$ (Schulter)
$7{,}14\,\mu = 1400\,\mathrm{cm}^{-1}$ (Schulter)
$7{,}35\,\mu = 1360\,\mathrm{cm}^{-1}$ (Schulter)

Eine Entscheidung zugunsten der Nitrit-($-\overset{|}{\underset{|}{C}}-O-N=O$), bzw. Nitrosogruppe ($-\overset{|}{\underset{|}{C}}-N=O$), also zwischen Sauerstoff- und Kohlenstoffradikalen, läßt sich auf Grund der wenigen

allgemeinen gesicherten Daten nicht ohne weiteres treffen, doch scheint hier die Nitrosostruktur und damit die Radikalstelle am Kohlenstoff wahrscheinlich zu sein[4]).

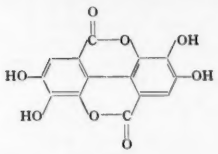
Agrikulturchemisches und bodenkundliches Institut der Universität, Göttingen
W. ZIECHMANN

Eingegangen am 28. März 1961

[1]) SCHEFFER, F., W. ZIECHMANN u. J. SCHMIDT: Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde **80**, 127 (1958). — [2]) JAMES, T. H., S. M. SNELL u. A. WEISSBERGER: J. Amer. Chem. Soc. **60**, 2084 (1938). — [3]) FLAIG, W., u. J. CHR. SALFELD: Naturwissenschaften **47**, 516 (1960). — [4]) BELLAMY, L. J.: Ultrarot-Spektren und chemische Konstitution. Darmstadt: Steinkopff 1955 (daselbst weitere Literatur).

Über die Bildung der Ellagsäure durch UV-Strahlen

Gallussäureäthylester, Gallussäuremethylester, m-Digallussäuremethylester und 3-Galloylglucose liefern durch Photooxydation[1]) Ellagsäure I. Bei sehr reinem Gallussäureäthylester ist die Ausbeute an Ellagsäure gering (3%). Durch Schwermetallionen wie Mn^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+} kann die Reaktion katalysiert werden. Die wäßrigen 1%igen Lösungen von Gallussäureäthylester (p_H 8,0) werden mit 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4} Mol Schwermetallsalz versetzt und 16 Std mit dem UV-Licht einer Quecksilberdampflampe bestrahlt (Typ HQS 250W, Osram). Der Abstand zwischen Substanz und Lampe beträgt 30 cm. Nach der Bestrahlung wird die Lösung angesäuert, der Niederschlag nach einigen Stunden abgesaugt und mit Essigester gewaschen. Die Ellagsäure wird nach GRIESSMAYER-REICHEL[2]) nachgewiesen.



I

Die Ausbeute an Ellagsäure steigt bei Mn^{2+} und Co^{2+} mit sinkender Metallsalzkonzentration (Tabelle 1 A). Durch KCN kann die Metallkatalyse gehemmt werden. Mg^{2+} und Ca^{2+} zeigen keine Wirkung.

Tabelle 1. *Ausbeute an Ellagsäure* (in %)

Mol	A. Ohne Zusatz von Kohle					B. Mit 10 mg Kohle				
	Mn^{2+}	Co^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Co^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Fe^{2+}
10^{-2}	9,9	13,6	31,7	14,6	0	40,8	43,2	31,8	40,7	26,9
10^{-3}	19,0	14,2	16,1	8,5	16,4	43,8	46,1	34,3	39,6	38,5
10^{-4}	21,9	20,6	9,2	7,5	7,1	40,4	51,4	34,7	48,8	36,4

Besonders starke katalytische Wirkung ergibt sich bei Zusatz von Aktivkohle (Carbo activatus sicc. Merck) zur 1%igen Lösung des Gallussäureäthylesters unter gleichen Reaktionsbedingungen. Bei Zusatz von 10 mg Kohle steigt die Ausbeute an Ellagsäure auf 38% an. Durch die Einwirkung von Kohle und Metallsalz wird die Ausbeute noch weiter verbessert. Tabelle 1 B zeigt die Ellagsäurebildung (in %) bei Zusatz von 10 mg Aktivkohle in Abhängigkeit von der Metallsalzkonzentration.

Enthält der Reaktionsansatz noch andere Substanzen, z. B. Phosphat als Puffer, so hängt die Ausbeute von der Phosphatkonzentration ab. Im allgemeinen wird die Ellagsäurebildung etwas verbessert. Enthält die Lösung 1/20 Mol Na_2HPO_4, so ist die Ausbeute wesentlich höher als bei niederen oder höheren ($^m/40$ oder $^m/10$) Phosphatkonzentrationen (Tabelle 2). Dies entspricht den Beobachtungen von SCHULER[3]) an anderen Verbindungen.

Tabelle 2

	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4} Mol Co^{2+}
$^m/10$ Phosphat . .	44,6	49,7	44,4
$^m/20$ Phosphat . .	41,4	53,6	50,7
$^m/40$ Phosphat . .	31,6	48,7	35,6

Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin-Dahlem
GERHARD PASTUSKA

Eingegangen am 24. März 1961

[1]) REICHEL, L., R. HÄUSSLER, G. PASTUSKA u. M. SCHULZ: Naturwissenschaften **44**, 89 (1957). — [2]) REICHEL, L., u. A. SCHWAB: Liebigs Ann. Chem. **550**, 152 (1942). — [3]) SCHULER, W., S. MAYOR u. R. MEIER: Fette, Seifen, Anstrichmittel **62**, 389 (1960).

RNS-Gehalt der Plastiden von grünen und etiolierten Pflanzen

Das Vorkommen von Nukleinsäuren in Plastiden grüner Pflanzen ist schon seit langer Zeit bekannt[1]); auch ist bekannt, daß der größte Teil dieser Nukleinsäuren aus RNS (Ribonukleinsäure) besteht[2]). Jedoch widersprechen sich die Angaben verschiedener Autoren über die Menge der RNS in diesen Organellen[3]), [4]). Es wird die Ansicht vertreten, daß der RNS-Gehalt der Plastiden vom physiologischen Zustand abhängt[2]).

In unseren Versuchen wurde der RNS-Gehalt von Chloroplasten und den ihnen entsprechenden Plastiden etiolierter Pflanzen miteinander verglichen. Die Pflanzen wurden in extrem verschiedenen Verhältnissen aufgezogen, und zwar ein Teil bei Dauerbelichtung mit Fluoreszenzlampen (40 W), der andere bei völliger Dunkelheit.

Als Versuchsobjekte dienten 7 Tage alte Roggen- und Weizenkeimlinge. Die Körner wurden über Nacht in destilliertem Wasser aufgeweicht und nachher auf eine mit Leitungswasser getränkte Watte- und Filterpapierunterlage ausgelegt. Die Triebe wurden von den Keimresten abgetrennt und in einem abgekühlten Porzellanmörser in 0,25 M Saccharoselösung während 10 min zerrieben. Nach dem Durchpressen des Homogenates durch ein Seidentuch wurden die Plastiden durch fraktioniertes Zentrifugieren nach STÄUBLI[4]) erhalten, wobei der Isolierungsvorgang mikroskopisch kontrolliert wurde. Die Farbstoffe wurden aus den gereinigten Plastiden durch Behandlung mit kaltem 80%igem Azeton beseitigt. Der RNS-Gehalt im Sediment wurde nach LITTLEFIELD u. a.[6]), einer Abänderung der Scottschen Methode[7]) bestimmt. Nach dem Ansäuren des alkalischen Extraktes wurde die optische Dichte bei 260 mμ in einem Unicam SP 500-Spektrophotometer gemessen. Zur Berechnung der RNS-Menge wurde als Extinktionskoeffizient der Wert 34,2/mg/ml/cm benutzt. Nach völliger Extraktion der RNS wurde im Rückstand der Gesamtstickstoff nach KJELDAHL bestimmt.

Die Plastiden etiolierter Pflanzen enthalten etwa dreimal soviel RNS (auf 1 mg Gesamtstickstoff bezogen) wie die Plastiden der belichteten Pflanzen (Tabelle).

Tabelle. *RNS-Gehalt in den Plastiden*

	Mit	Ohne Belichtung
Roggen *(Secale cereale)*	374	1127 μg RNS/1 mg N
Weizen *(Triticum vulgare)* . .	331	790 μg RNS/1 mg N

Wie gesagt, befanden sich die Pflanzen beider Versuchsreihen in verschiedenen und extrem unphysiologischen Verhältnissen. Dadurch sollten die Unterschiede des RNS-Gehalts im Zusammenhang mit dem Beleuchtungsregime möglichst scharf hervortreten.

Der größere RNS-Gehalt in den Plastiden etiolierter Pflanzen weist entweder auf eine vermehrte Synthese dieser Substanz in den untersuchten Zellorganellen oder auf ein Anhäufen der unter den Versuchsbedingungen entstandenen RNS in anderen Organellen hin. Daraus folgt, daß dem Licht entweder bei der Synthese oder bei der Verteilung der intrazellulären RNS eine spezifische Rolle zukommt. MÜHLETHALER und FREY-WYSSLING[8]) stellten elektronenmikroskopisch fest, daß eine lamellare Struktur der Plastiden nur bei der Belichtung entstehen kann, während in Plastiden unbelichteter Pflanzen sich nur sog. Prolamelarkörper ausbilden. Sie betonen dabei den engen Zusammenhang zwischen der Struktur und der Eiweißsynthese in den Plastiden.

Weiterhin bekannt ist auch der enge Zusammenhang zwischen der RNS- und der Eiweißsynthese sowie auch der aktivierende Einfluß der Belichtung auf den Einbau markierter Aminosäuren in die Eiweiße der Chloroplasten[9]). Danach könnte man sich vorstellen, daß die Ausbildung der lamellaren Struktur der Plastiden in einem zweistufigen Prozeß vor sich geht. In der ersten Stufe, die im Dunkeln verläuft, würde ein Anhäufen der RNS stattfinden, in der zweiten eine regelmäßige Lamellarstruktur der Plastiden sich ausbilden. Der zweite Prozeß könnte nur unter Belichtung vor sich gehen, wobei die in der ersten Periode gebildete RNS die Rolle einer Matrize spielen dürfte.

Polnische Akademie der Wissenschaften, Institut für Biochemie und Biophysik, Warszawa, Polen (Direktor: Prof. Dr. J. HELLER)
J. W. SZARKOWSKI und T. GOŁASZEWSKI

Eingegangen am 13. März 1961

[1]) ZALESKI, W.: Ber. dtsch. bot. Ges. **29**, 146 (1911). — [2]) SISSAKIAN, A. M., u. M. S. ODINCOVA: Biokhimiya **21**, 577 (1956). —

[3]) CHIBA, Y., u. K. SUGAHARA: Arch. Biochem. Biophys. 71, 367 (1957). — [4]) JAGENDORF, A.T., u. S.G. WILDMAN: Plant Physiol. 29, 270 (1954). — [5]) STÄUBLI, W.: Diss. E.T.H. Zürich 1957. — [6]) LITTLEFIELD, J.W., E.B. KELLER, G. GROSS u. P.C. ZAMECNIK: J. Biol. Chem. 217, 111 (1955). — [7]) SCOTT, J.F., A.P. FRACCASTORO u. G.B. TAFT: J. Histochem. Cytochem. 4, 1 (1956). — [8]) MÜHLETHALER, K., u. A. FREY-WYSSLING: J. Biophys. Biochem. Cytol. 6, 507 (1959). — [9]) STEPHENSON, M.L., K.V. THIMANN u. P.C. ZAMECNIK: Arch. Biochem. Biophys. 65, 194 (1956).

Biosynthese der Folsäure aus natürlich vorkommenden hydrierten Biopterin-Derivaten

In den Augen von Insekten und in Amphibienhäuten kommt ein Tetrahydrobiopterin-Derivat vor[1a]). Es ist wie das ebenfalls dort aufzufindende gelbe Pterin, welches wahrscheinlich die Dihydrostufe vorstellt und enzymatisch aus der Tetrahydro-Verbindung gebildet werden kann[2]), im Wachstumstest mit Crithididia fasciculata stark aktiv[2]),[3]). Da es möglich ist, auf enzymatischem Weg aus synthetischem 6-Hydroxymethyl-amino-4-hydroxy-dihydropterin bei Inkubation mit p-Aminobenzoylglutaminsäure (bei Anwesenheit von ATP und Mg^{++}-Ionen) Folsäure zu bekommen[4]), lag es nahe, die Möglichkeit einer Biosynthese aus obigen Biopterin-Derivaten, welche in der Natur weit verbreitet sind[1b]), zu prüfen.

Als Enzymquelle diente der wäßrige Extrakt luftgetrockneter Bäckerhefe, der durch Kohlebehandlung bei p_H 3,5 von Folsäure befreit und mit 0,2 M Tris auf p_H 7,7 gebracht worden war. Die Isolierung des gelben Pterins sowie des Tetrahydrobiopterin-Derivates aus den Augen der sepia-Mutante von Drosophila melanogaster (wo beide angereichert vorliegen) und ihre annähernde quantitative Bestimmung erfolgte nach[3]). Die Inkubationslösung (60 min bei 37° C) war folgendermaßen zusammengesetzt: Hefe-Rohextrakt in 0,02 M Trispuffer p_H 7,7 (12 mg Protein); $MgCl_2$ 10 μMol; ATP 5 μMol; gelbes Pterin etwa 2,5 μ bzw. Tetrahydrobiopterin-Derivat etwa 1,5 γ; Gesamtvolumen (mit 0,2 M Trispuffer p_H 7,7) 1,4 ml. Nach Enteiweißen mit Trichloressigsäure wurden abgestufte Mengen des neutralisierten Überstandes mit Streptococcus faecalis auf Folsäure getestet (Difco Folic Acid Assay Medium).

Tabelle. *Mikrobiologisch ermittelte Folsäure-Mengen aus natürlich vorkommenden hydrierten Biopterin-Derivaten*

Versuchslösung	Folsäure-Mengen pro Ansatz
Komplett (mit gelbem Pterin)	0,035 mμMol
Komplett (mit Tetrahydrobiopterin-Derivat)	0,04
Ohne Pterin	< 0,001
Ohne Enzymlösung	< 0,001
Ohne Enzymlösung, ohne p-Aminobenzoylglutaminsäure	< 0,001

Wie die Tabelle zeigt, wird sowohl aus dem Tetrahydrobiopterin-Derivat als auch aus dem gelben Pterin mit Hilfe eines in Hefe vorkommenden Enzyms Folsäure gebildet. Dies stimmt mit der Vorstellung überein, daß die Biosynthese der Folsäure über ein Pterin mit einer C_3-Seitenkette geht[4]), wie es in den verwendeten Biopterin-Derivaten vorliegt.

Ob die in relativ großer Menge im Auge von Insekten sowie in der Haut und im retinalen Pigmentepithel von poikilothermen Vertebraten vorliegenden hydrierten Biopterin-Derivate nur als angehäufte Zwischenstufe bei der Biosynthese der Folsäure aufzufassen sind oder eine — häufig der Tetrahydrofolsäure zugeschriebene — wasserstoffübertragende Rolle spielen, muß weiter untersucht werden.

Über Einzelheiten der Versuchsanordnung sowie über Versuche zur Anreicherung des Enzyms wird an anderer Stelle berichtet werden.

Mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Botanisches Institut der Technischen Hochschule, Darmstadt

IRMGARD ZIEGLER

Eingegangen am 11. März 1961

[1]) ZIEGLER, I.: a) Z. Naturforsch. 15b, 460 (1960); b) Unveröff. — [2]) NATHAN, H., u. I. ZIEGLER: Z. Naturforsch. (im Druck). — [3]) ZIEGLER, I., u. H. NATHAN: Z. Naturforsch. (im Druck). — [4]) JAENICKE, L., u. PH. C. CHAN: Angew. Chem. 72, 752 (1960).

Zentrale, extracerebrale Auslösung der chemischen Temperaturregulation

Nach allen bis jetzt vorliegenden Untersuchungen ist die Auslösung des Kältezitterns (bzw. die Steigerung der Wärmeproduktion) allein durch Senkung der Hauttemperatur möglich. Daraus ergibt sich, daß eine Reduktion der Kerntemperatur keine unerläßliche Voraussetzung für die Ingangsetzung der „chemischen Temperaturregulation" ist[5]). Die Befunde schließen jedoch nicht aus, daß eine solche Reduktion Kältezittern bzw. Steigerung der Wärmeproduktion auslösen kann, was voraussetzen würde, daß auch im Körperinneren kältesensible Substrate (zentrale Kaltrezeptoren) vorhanden sind.

In Versuchen mit lokaler Kühlung des Hypothalamus, die zur Auffindung solcher zentralen Kaltrezeptoren unternommen wurden, konnte zum Teil Kältezittern beobachtet, zum Teil eine Steigerung des Sauerstoffverbrauches gemessen werden[1]),[4]),[6]). Diese betrug jedoch maximal (!) nur 35% (1, unnarkotisierte Katzen) bzw. 55% (4, narkotisierte Ratten),

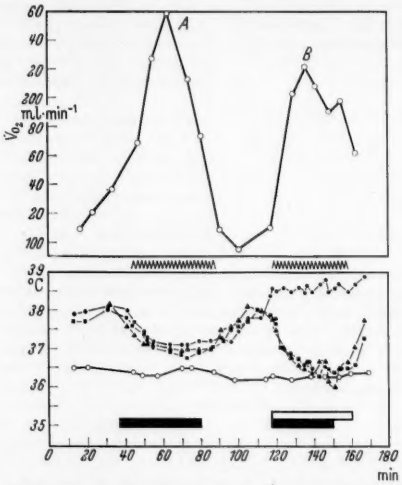


Fig. 1. Kältezittern und Sauerstoffverbrauch eines 19 kg schweren Hundes in Pernocton-Narkose bei Magenkühlung. A: Magenkühlung bei konstanter Unterhauttemperatur. B: Magenkühlung bei konstanter Unterhaut- und Hirntemperatur. Oberste Kurve: Sauerstoffverbrauch (ml/min). Gezackte Linie: sichtbares Kältezittern. Untere Kurven: Punkte: Hirntemperatur. Dreiecke: Bluttemperatur in der Aorta. Vierecke: Rektaltemperatur. Kreise: Unterhauttemperatur. Schwarze Balken: Bauch-Kühlung. Weißer Balken: Hirnwärmung

während bei Kühlung der Haut — selbst an narkotisierten Tieren — eine Erhöhung der Wärmeproduktion bis zu 400% gefunden wurde. Bei isolierter Kühlung des gesamten Gehirns wurde jegliche Kältegegenregulation vermißt[2]).

Auf Grund dieser — hinsichtlich des Nachweises cerebraler Kaltrezeptoren — unbefriedigenden Befunde lag es nahe, das von CHATONNET und TANCHE[3]) bei Magenkühlung und warmer Haut beobachtete Kältezittern auf Kaltreize zurückzuführen, die von extracerebralen, im Körperinneren liegenden Rezeptoren ausgehen. Es wurden deshalb Versuche unternommen, in denen bei konstanter, über der Norm liegender Haut- bzw. Unterhauttemperatur und unveränderter oder leicht erhöhter Hirntemperatur die Temperatur des Körperinneren isoliert gesenkt wurde.

Methode: Als Versuchstiere wurden Hunde in Chloralose- bzw. Pernoctonnarkose verwendet. Ihre Kerntemperatur wurde gesenkt: 1. durch eine in den Magen eingeführte Gummiblase, die mittels einer doppelläufigen Sonde mit Wasser von 0 °C durchspült wurde; 2. durch Kühlung des Blutes über einen arterio-venösen Shunt (A. femoralis — V. jugularis); 3. durch schnelle Infusion von kalter Ringerlösung (2 bis 4 °C) in die Aorta desc. Während der ganzen Versuchsdauer wurde die Hauttemperatur durch ein Wasserbad (im Mittel 36,6 °C) auf einem konstanten, gegenüber der Norm erhöhten Wert gehalten. Außerdem wurde in einzelnen Versuchsperioden durch Erwärmen des durch die Aa. carotides fließenden Blutes mit einem Wärmeaustauscher ein Absinken der Hirntemperatur während der Kühlung des Körperkerns verhindert. Gemessen wurden die Temperaturen im Rektum,

in der Aorta, im Hypothalamus und an drei Stellen in der Subcutis, außerdem der respiratorische Stoffwechsel mit der Douglas-Sackmethode.

Ergebnisse: Ein typisches Versuchsergebnis zeigt Fig. 1. Aus dem linken Teil (A) ist zu ersehen, daß trotz konstanter, erhöhter Haut- bzw. Unterhauttemperatur eine Senkung der Kerntemperatur (in diesem Falle durch Magenkühlung) Kältezittern und eine Steigerung des Sauerstoffverbrauches um etwa 130% bewirkte. Um zu entscheiden, ob diese Reaktion durch die mit der Senkung der Kerntemperatur einhergehende Reduktion der Hirntemperatur bedingt war, wurde in einer zweiten Kühlperiode (B) unter sonst gleichen Versuchsbedingungen ein Absinken der Hirntemperatur durch Erwärmen des Carotidenblutes verhindert. Trotzdem trat bei Senkung der Kerntemperatur Kältezittern und praktisch die gleiche Steigerung der Wärmeproduktion ein.

Aus diesem Ergebnis kann gefolgert werden, daß thermoregulatorische Reaktionen auch bei konstanter, über der Norm liegender Haut- und Unterhauttemperatur und unveränderter oder leicht erhöhter Hirntemperatur ausgelöst werden können, wenn dem Körperinneren Wärme entzogen wird. Damit dürfte der *Beweis für die Existenz zentraler, extracerebraler Kaltrezeptoren* erbracht sein.

W.G. Kerckhoff-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Bad Nauheim, und Physiologisches Institut der Justus Liebig-Universität, Gießen

O. Hallwachs, R. Thauer und W. Usinger

Eingegangen am 30. März 1961

[1]) Betz, E., K. Brück, H. Hensel, I. Járai u. A. Malan: Pflügers Arch. ges. Physiol. **272**, 76 (1960). — [2]) Brendel, W.: Pflügers Arch. ges. Physiol. **270**, 607, 628 (1960). — [3]) Chatonnet, J., u. M. Tanche: C. R. Soc. Biol. [Paris] **151**, 1533 (1957). — [4]) Donhoffer, Sz., M. Farkas, A.H. László, I. Járai u. G. Szegvári: Pflügers Arch. ges. Physiol. **268**, 273 (1959). — [5]) Hallwachs, O.: Pflügers Arch. ges. Physiol. **271**, 748 (1960). — [6]) Hammel, H.T., J.D. Hardy u. M.M. Fusco: Amer. J. Physiol. **198**, 481 (1960).

Permeabilitätserhöhung der Kapillaren durch Anaphylatoxin-Aktivatoren bei der Ratte

Manche natürlichen Stoffe, die aus großen Molekeln bestehen oder als Aggregate auftreten, wie Bakterien mit ihren Produkten, pflanzliche und tierische Polysaccharide, Immunpräzipitat, rufen bei verschiedenen Tierarten Entzündung und Schock hervor (anaphylaktoide Reaktionen). Da die isolierten Organe und Zellen gewöhnlich auf solche relativ inerten Stoffe (sofern diese nicht als Antigene im Sinne der zellulären Theorie der Anaphylaxie wirken und man mehr spezifische Wirkungskomponenten der Proteine ausschließt) in Abwesenheit von Blutplasma nicht reagieren, so sollten sich die primären Verletzungsveränderungen vorwiegend in Plasma abspielen. Die schnelle Wirkung müßte aber auf die Zellen durch einen oder mehrere aktivierte bzw. freigesetzte Vermittler übertragen werden, die sich im Plasma als inaktive Vorläufer befinden. Einer von diesen wäre nach der humoralen Anaphylatoxin-Theorie das Anaphylatoxin, weil die hochmolekularen Stoffe seine Aktivatoren sein können.

Gab man i.v. größere Mengen (mehr als 40 mg/100 g) von dem in der physiologischen Lösung gelösten Roh-Dextran (von Leuconostoc mesenteroides, Mol-Gew. ≈ 50 Mill.) oder von dem nativen Levan (von Aerobacter levanicum, Mol-Gew. ≈ 70 Mill.) sowie von dem suspendierten Inulin (für clearance-Test), so trat bei Albinoratten ein sich langsam entwickelnder, anfangs schwer bemerkbarer Schock mit Hypothermie und Hypotension auf, der oft nach 4 bis 10 Std tödlich endete. Im Körper fanden sich schon nach 10 min (bei getöteten Tieren), aber später noch umfangreicher Blutungen in der Darmwand und in den Mesenteriumlymphknoten, hämorrhagischer Katarrh der Magen-Darmschleimhaut, subseröses Ödem des Pankreas und manchmal einige ml Flüssigkeit in der Bauchhöhle. Seltener waren Leber, Nieren und Lunge von Kongestion, Ödem und Blutungen betroffen. Um die gesteigerte Durchlässigkeit der Kapillaren für Proteine besser zu verfolgen, wurde auch vorher Evans-Blau (0,5 ml 0,5% auf 100g) i.v. verabreicht. So konnte man diese Veränderung auch in der Haut nach einer lokalen Injektion von Polysacchariden sehen, aber viel empfindlichere Gegenden scheinen Mesenterium, Pankreasserose, Magenserose, männliche akzessorische Geschlechtsdrüsen und Thymus zu sein (Färbung und Ödem schon mit 0,5 mg Roh-Dextran i.v.).

Im zweiten Versuch wurde ein Teil frisches Serum (aus mehreren Ratten gemischt) nach Nathan[1]) mit 5%iger Inulinsuspension (1 ml auf 10 ml Serum) aktiviert und danach 5 min bei 60° C gewärmt. Dadurch wurde Inulin zwar nicht völlig, aber für diesen Zweck genügend gelöst, um weitere Aktivierung bzw. andere Wirkungen des Inulins im Körper auszuschließen. Für die Kontrolle wurde ein Teil des Serums zuerst auf 56° C eine halbe Stunde erwärmt und danach wie oben behandelt. Dem dritten Serumteil wurde nur physiol. Lösung unter gleichen Bedingungen wie beim Anaphylatoxinserum zugesetzt. Die Ratten, welche i.v. aktiviertes Serum erhielten (getötet nach 1 bis 2 Std), zeigten die gleichen perakuten Veränderungen wie früher mit Aktivatoren. Mit Evans-Blau erschien die Färbung in oben genannten empfindlichen Regionen schon mit 1 ml Serum auf 100 g. Um Darmblutungen hervorzurufen, waren 3 bis 5 ml notwendig. Mehr wurde nicht verabreicht. Es kam nicht bis zu einem sichtbaren Schock. Dennoch erschien anfangs in fast allen Versuchen eine Vasokonstriktion in der Haut, erkennbar an der inneren Seite durch Färbung und Vergleich mit Kontrollen. Die beiden Kontrollsera ergaben keine sichtbaren oder nur ganz leichte Schädigungen. Alle in die Haut injizierten Sera unterschieden sich in ihrer Wirkung nicht merkbar. Die Haut ist wahrscheinlich gegen Anaphylatoxin wenig empfindlich, aber stark gegen andere Permeabilitätsfaktoren, die auch die Kontrollsera in aktiver Form besaßen [wie „P F/neat, age"[2]), etwas Histamin, Serotonin, Anaphylatoxin und vielleicht noch anderes]. Für die empfindlichen Regionen scheint das Umgekehrte zu gelten. Einige Faktoren werden wahrscheinlich im Blut schneller inaktiviert oder abgebaut als Anaphylatoxin.

Weiter wurde Roh-Dextran den Ratten schnell in eine Schwanzvene (40 mg in 1,5 ml) appliziert, das Blut sekundenschnell in verschiedenen Zeitabständen aus dem Herzen mit einer Spritze mit Heparin oder Na-Zitrat (0,6 ml 3,8%) bis 2 ml genommen, durchmischt und am frischen isolierten atropinisierten Meerschweinchendünndarm in Tyrode-Lösung geprüft[3]). Zitrat wurde für die Hemmung der ev. weiteren Aktivierung verwendet, Atropin aber, um eine leichte Stimulierung des Darmes durch Zitrat zu verhindern. Die Anaphylatoxinaktivität erschien im Blut nach etwa 3 min, erreichte ihr Maximum in 3 bis 4 min (mit dieser Dextranmenge von etwa 50% der überhaupt möglichen) und verschwand allmählich nach etwa 25 min. Die Kontrollratten erhielten physiol. Lösung. Aktiviertes Blut kontrahierte das Meerschweinchenorgan mit einem starken tachyphylaktischen, für Anaphylatoxin typischen Effekt.

Alles sprach dafür, daß Anaphylatoxin der Hauptmediator bei beobachteten Veränderungen durch diese Polysaccharide ist. Das ergänzt Untersuchungen[4]),[5]),[6]) nach welchen Anaphylatoxin in vivo aktiviert wird und auf die Kapillaren und die glatte Muskulatur der Ratte wirkt.

Pharmakologisches Institut der Medizinischen Fakultät, Sarajevo, Jugoslavia

J. Ferluga

Eingegangen am 14. Februar 1961

[1]) Nathan, E.: Z. Immunitätsforsch. **23**, 204 (1915). — [2]) Wilhelm, D.L.: Proc. Roy. Soc. Med. **49**, 575 (1956). — [3]) Rothschild, A.M., u. M. Rocha e Silva: Brit. J. Exp. Path. **35**, 507 (1954). — [4]) Rocha e Silva, M., u. A.M. Rothschild: Nature [London] **175**, 987 (1955). — [5]) Osler, A.G., H.G. Randall, B.M. Hill u. Z. Ovary: J. Exp. Med. **110**, 311 (1959). — [6]) Ferluga, J.: Allergie u. Asthma **6**, 229 (1960).

On the Role of the Carbon Chain Length of Fatty Acids and Alcohols for Elicitation of Epidermal Hyperplasia in Mouse Skin

Certain long chain fatty acids exhibit a potent tumor promoting effect in experimental skin carcinogenesis in mice[1]). They also form a part of the molecule of the previously described lipophilic-hydrophilic tumor promoters[2]), the promoting effect of which has been shown to be linked to their ability to cause continuous epidermal hyperplasia[3]).

In order to establish the significance of the chain length for the promoting effect, the influence on mouse skin of a series of fatty acids of varying chain lengths has been investigated. Because of the destructive influence on the skin of the shorter fatty acids, the corresponding (less destructive) alcohols were also included in the investigation[4]). In these experiments of short duration alcohols of 8 or more carbon atoms chain length were found to elicit a hyperplastic reaction in mouse epidermis, while the results with the shorter alcohols were negative.

The tumor promoting effect of the fatty acids has been shown to depend also on the frequency with which they are

applied[1]). To confirm and extend the above mentioned results and to test the influence of application frequency, experiments of longer duration including various frequencies of application have been undertaken. At the same time the investigations were extended to cover also the effect of straight chain hydrocarbons.

Groups of 30 mice each were treated with the investigated compounds in the respective frequency, according to the method previously described[4]). On specified days five mice from each series were killed, the treated area of skin excised and a histoquantitative analysis of the epidermal alterations performed [method in [3])].

The results confirm the continuous hyperplastic effect of the longer chain alcohols and demonstrate that the results with the C 2 and C 4 alcohols remain negative even despite an increase of the frequency of application to twice daily and despite prolongation of the experiment. C 6 alcohol gives rise to a slowly developing hyperplasia.

A similar hyperplastic effect is also elicited by straight chain hydrocarbons of corresponding chain lengths.

The results obtained with these groups of substances are thus confirmatory and especially the results with the alcohols establish, with the present method, a distinct lower border for the hyperplastic effect in the area between C 6 and C 4. The detailed results will be published later.

Experiments are also being undertaken to investigate if the demonstrated ability of the longer chain fatty acids (and certain alcohols) to uncouple oxidative phosphorylation[5]) carries a wider significance for the elicitation of the reaction of continuous cellular proliferation.

Supported by research grant C-4621 from the National Institutes of Health, Public Health Service, U.S.A.

Department of Pathology, University of Helsinki, Finland

PAUL HOLSTI

Eingegangen am 1. April 1961

[1]) HOLSTI, P.: Naturwissenschaften **45**, 394 (1958). — [2]) SETÄLÄ, K., H. SETÄLÄ u. P. HOLSTI: Science **120**, 1075 (1954). — [3]) DAMMERT, K.: Acta pathol. microbiol. scand. Suppl. **124** (1957). — [4]) HOLSTI, P.: Ann. med. exp. fenn. **37**, 216 (1959). — [5]) SCHOLEFIELD, P. G.: Cancer Res. **18**, 1026 (1958).

Veränderung des Blatthabitus bei Tomaten durch Gibberellin

Tomatenjungpflanzen (Lycopersicon esculentum Mill. „Zwaans Hellfrucht"), die im 6-Blatt-Stadium (6. Blatt eben sichtbar) aus dem Anzuchtkasten entnommen, für 24 Std mit den vorher sauber abgespülten Wurzeln in wäßrige Gibberellin (Gb)-Lösung (20 ppm) eingestellt und danach in Kompostterde eingetopft worden waren, zeigten gegenüber den in gleicher Weise mit dest. Wasser behandelten Vergleichspflanzen eine Stimulation des Längenwachstums des Sprosses, eine gleichmäßige chlorotische Aufhellung der Blätter sowie Veränderungen der normalen Blattform.

Während die Blätter der Kontrollpflanzen stets 7-fiedrig entwickelt waren und fiederspaltige Blättchen besaßen, zeigte sich bei den Gb-Pflanzen eine auffällige Tendenz zur Vereinfachung der nach der Behandlung entstandenen Blätter, die nur 5-fiedrig, zum Teil nur 3-fiedrig entwickelt waren und ganzrandige Blättchen mit lang ausgezogenen Spitzen aufwiesen. Vielfach traten Übergangsformen auf, dergestalt, daß die unmittelbar nach der Gb-Behandlung entstandenen 1 oder 2 Blätter noch 7 Fiedern besaßen, von denen die beiden untersten jedoch (vielfach ungleichmäßig) stark reduziert waren, oder daß die seitlichen Fiedern bereits ganzrandig, die Endfieder aber noch fiederspaltig waren. Die seitlichen Fiedern waren nicht immer gestielt, sondern in mehreren Fällen war die Basis der Fiederspreite mit der Rachis unmittelbar verwachsen, bei gleichzeitig anomaler Ausbildung der Nervatur an der Fiederbasis. Die beigegebene Figur gibt einige charakteristische Veränderungen des Blatthabitus nach Gb-Einwirkung wieder. Die typischen Blattanomalien (ganzrandige, der Zahl nach reduzierte Blättchen) waren im allgemeinen an 7 bis 8 Blättern zu beobachten, wonach wiederum einige Übergangsformen und schließlich wieder normalgestaltete Blätter entwickelt wurden. Die Ganzrandigkeit der Fiedern erstreckte sich auf eine größere Anzahl von Blättern als die Reduktion der Blättchenzahl. Die Blätter der Seitentriebe zeigten die gleichen Vereinfachungen wie die Blätter des Hauptsprosses. Die Blätter der Gb-Pflanzen waren stets signifikant kleiner als die der Vergleichspflanzen (Fig. 1).

Die anfängliche Stimulation des Längenwachstums der Gb-Pflanzen wurde später wieder ausgeglichen, indem die oberen Internodien kürzer blieben als die der Vergleichspflanzen, so daß bei Versuchsende (etwa $3^1/_2$ Monate nach Gb-Behandlung) die Höhe der unbehandelten und der behandelten Pflanzen annähernd gleich war, obwohl die Gb-Pflanzen mehr Internodien und Blätter besaßen (Kontrollen i. M.: 73,5 cm/18,5 Blätter; Gb-Pflanzen i. M.: 77,5 cm/23,5

Fig. 1. Wirkung von Gb auf den Blatthabitus bei Lycopersicon esculentum Mill. „Zwaans Hellfrucht": 9., 10. und 11. Blatt einer unbehandelten (obere Reihe) und einer Gb-behandelten Pflanze (untere Reihe). Aufgenommen 12. 1. 1961, etwa 2 Monate nach der Behandlung

Blätter). Eine Beeinflussung der Blütenentwicklung durch Gb konnte unter den herrschenden Versuchsbedingungen (Kurztag) nicht festgestellt werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für eine Sachbeihilfe, der Pfizer G.m.b.H., Karlsruhe, für die Hergabe des Gibberellins.

Institut für Pflanzenernährung, Bodenchemie und Bodenbiologie der Technischen Universität Berlin (Direktor: Prof. Dr. E. RAUTERBERG), *Berlin-Dahlem*

HANS-OTFRIED LEH

Eingegangen am 15. März 1961

Die Kinetik der Samenquellung von Pisum sativum

Die Wasseraufnahme lufttrockener Samen kommt durch Quellung zustande. Dabei sind ganz analog zur Quellung von Gelen[1]) Volumen- und Gewichtszunahme annähernd proportional[2]), es entwickelt sich ein starker Quellungsdruck, und zwischen dem Quellungszustand und dem Dampfdruck stellt sich ein Gleichgewicht ein[3]).

Die Vermutung liegt nahe, daß auch in kinetischer Hinsicht die Samenquellung durch eine aus der Kolloidchemie bekannten Relation beschrieben werden kann. Als solche kommt z. B. die Gl. (1) in Frage[4]), die formal einer Reaktionsgleichung erster Ordnung entspricht.

$$\frac{dm}{dt} = \text{const} \cdot [m_{\max} - m(t)] \qquad (1)$$

Die Geschwindigkeit der Quellung dm/dt ist in diesem Fall im jeweiligen Quellungszustand der noch vorhandenen Aufnahmefähigkeit der quellenden Substanz $m_{\max} - m(t)$ direkt proportional. $m(t)$ ist dabei die zur Zeit t und $m_{\max}$ die maximale aufgenommene Wassermenge[4]). Wie die Rechnung ergibt (Lösung der Differentialgleichung logarithmiert), ist

$$\log [m_{\max} - m(t)] = - \text{const} \cdot t + \log m_{\max}.$$

Unsere Messungen der Wasseraufnahme keimfähiger Samen von Pisum sativum bei 25° nach[5]) ergeben nun in der Tat auf semilogarithmischem Papier Geraden (Fig. 1), so daß damit wenigstens in erster Näherung die Gültigkeit von (1) bzw. $m(t) = m_{\max}(l - e^{-\text{const} \cdot t})$ bewiesen ist.

Angaben, nach denen $m(t)$ eine logarithmische Funktion ist[6]), dürften damit korrigiert sein.

Bei tieferen Temperaturen treten deutliche Abweichungen auf. Die Wasseraufnahme als Funktion der Temperatur folgt, wie auch bei verschiedenen anderen Samen gefunden[7]), annähernd der van't Hoffschen Regel, wobei der Endwert des Wassergehaltes aber kaum beeinflußt wird. Dieses Verhalten

das allen Erfahrungen an Quellkörpern zu widersprechen scheint, läßt sich bei Palerbsen auf den mechanischen Widerstand der Samenschale zurückführen: nach Entfernen der Testa finden wir nämlich Gl. (1) wiederum bestätigt, der Temperaturkoeffizient beträgt jetzt $Q_{10} = 1{,}5$. Durch den Vergleich geschälter und ungeschälter Samen wurde erkannt, daß die geringere Wasserdurchlässigkeit der äußeren Samenschale bei 3° C den eigentlichen Quellungsvorgang: die Absättigung der Hydratationskräfte der Kotyledonen und des Embryos (ohne Kotyledonen), zeitweise begrenzt. Dies dürfte auch unter ökologischen Bedingungen für den Samen sinnvoll sein.

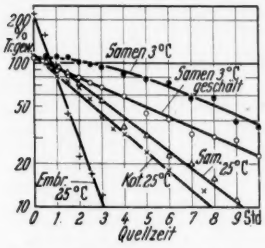


Fig. 1. Logarithmus der Wasseraufnahmefähigkeit $m_{max} - m(t)$ von Samen und Samenteilen bei 3° C und 25° C (Ordinate, in % Trockengewicht) als Funktion der Quellzeit (Abszisse)

Um $m(t)$[8]) und insbesondere m_{max} genau zu bestimmen, muß das Ende der Quellung abgewartet werden. Zu dieser Zeit tritt beim Embryo eine neue, zur Keimung (= Wachstum) gehörende Komponente der Wasseraufnahme auf. Diese konnte nach[9]) durch Vergiften der Cytochromoxydase mit 10^{-3} mol KCN reversibel ausgeschaltet werden. Eine Veränderung des Quellungsvermögens, wie sie beim Abtöten der Samen[3]) infolge Denaturierung der Proteine eintreten dürfte, wird dabei vermieden. Embryonen und Kotyledonen unterscheiden sich im Quellungsmaximum und in der Konstante der Quellungsgeschwindigkeit erheblich.

Eine ausführliche Darstellung erfolgt an anderer Stelle.

Botanisches Institut der Technischen Hochschule, Darmstadt

L. Kühne und W. Kausch

Eingegangen am 25. Februar 1961

[1]) Vgl. Netter, H.: Theoretische Biochemie. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1959. — [2]) Pringsheim, E. G.: Planta **11**, 528 (1930). — [3]) Zuletzt Owen, P.C.: J. Exp. Bot. **3**, 276 (1952). — [4]) Vgl. Rehage, G., in Kuhn, A.: Kolloidchemisches Taschenbuch. Leipzig: Akad. Verl.-Ges. 1960. — [5]) Stiles, I. E.: Plant Physiol. **24**, 540 (1949). — [6]) Siehe Allerup, S.: Physiol. Plant. **11**, 99 (1958). — [7]) Vgl. Gessner, F.: Handbuch der Pflanzenphysiologie, III. 1956. — [8]) Irany, E. P.: Ind. Engng. Chem. **33**, 1551 (1941). — [9]) Oota, Y.: Physiol. Plant. **11**, 710 (1958).

Förderung des Pollenschlauchwachstums bei Kreuzungsinkompatibilität durch Bestäubung mit Pollengemischen

Die Kreuzungsinkompatibilität zwischen Solanum nigrum L. (schw. Nachtschatten) und Lycopersicon esculentum Mill. (Tomate) äußert sich unter anderem in einer Hemmung des Pollenschlauchwachstums im Griffelgewebe der anderen Gattung. Die Angaben über eine Ermöglichung oder Steigerung des Kreuzungserfolges bei interspezifischen Bestäubungen durch zusätzliche Belegung der Narben mit arteigenen Pollen[1–7]) veranlaßten uns, das Eindringen der L-Pollenschläuche in die S-Fruchtknoten bei Bestäubung mit L-Pollen oder einem Gemisch aus S- und L-Pollen durch Markierung des L-Pollens mit ^{32}P quantitativ zu erfassen.

Die Markierung des Pollens erfolgte, indem Zweige mit Blütenknospen, in denen die Antheren noch grün waren, in ^{32}P enthaltende Nährlösung gestellt wurden[8]). Die Versuche wurden an Pflanzen durchgeführt, die während der Versuchsdurchführung in Töpfen im Gewächshaus bei 20 bis 25° C wuchsen. Die Kontrollbestäubungen und die Bestäubung mit Pollengemischen wurden an kastrierten und gegen Fremdbestäubung isolierten Blüten einer Pflanze zur gleichen Zeit vorgenommen. Bei den Bestäubungen mit Pollengemischen wurde zuerst der nicht markierte arteigene Pollen, dann der markierte fremde Pollen auf die Narbe gebracht. Bei den markierten Pollen gab die auf eine Narbe aufgetragene Pollenmenge 10 bis 30 Imp./min. Bei der Anfertigung der Präparate wurden die nicht gekeimten Pollenkörner mit einem Wasserstrahl von der Narbenoberfläche abgespült.

Spezielle Untersuchungen (Bestäubung mit abgetöteten markierten Pollen, Aufbringen von ^{32}P enthaltenden Lösungen auf die Narben) zeigten, das ^{32}P nur durch die wachsenden Pollenschläuche in die Fruchtknoten transportiert wird. Der prozentuale Anteil der Radioaktivität des Fruchtknotens von der Gesamtradioaktivität des ganzen Stempels (Fruchtknoten + Griffel mit Narbe) charakterisiert deshalb die Menge an wachsenden Pollenschläuchen, die nach einer bestimmten Zeit in die Fruchtknoten eingedrungen sind.

Tabelle 1 zeigt die Masse der nach 4 Tagen in die Fruchtknoten eingedrungenen Pollenschläuche bei den am 29. 8. 1960 durchgeführten Bestäubungen. Durch Zusatzbestäubung mit arteigenen Pollen konnte die Hemmung der L-Pollenschläuche im S-Griffelgewebe völlig aufgehoben werden.

Tabelle 1

♀ × ♂	n*)	%**)
$L \times L$	15	26,0
$S \times L$	34	15,4
$S \times S + L$	20	29,9

*) n = Anzahl bestäubter Blüten. **) Radioaktivität des Fruchtknotens in % zur Radioaktivität des ganzen Stempels.

In weiteren Untersuchungen wurde die Dynamik des Pollenschlauchwachstums bei den verschiedenen Bestäubungsvarianten verfolgt. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse von den am 20. 10. 1960 durchgeführten Bestäubungen dargestellt.

Tabelle 2

Tage nach Bestäubung	n		%	
	$S \times L$	$S \times S + L$	$S \times L$	$S \times S + L$
1	10	8	0	4,3
2	10	8	16,4	29,7
3	20	19	19,8	27,9

Die Förderung des Pollenschlauchwachstums bei Bestäubung mit Pollengemischen äußert sich also nicht nur im Eindringen einer größeren Anzahl von L-Pollenschläuchen in die S-Fruchtknoten, sondern auch in einer Beschleunigung des Wachstums dieser Pollenschläuche.

Institut für Agrobiologie der Ernst-Moritz-Arndt-Universität, Greifswald (Direktor: Prof. Dr. W. Rothmaler)

F. Böttcher und I. Samsonova

Eingegangen am 13. März 1961

[1]) Mitschurin, I. W.: Ausgewählte Schriften, S. 265. Berlin: Verlag Kultur u. Fortschritt 1951. — [2]) Fischbach, C.: Z. indukt. Abstamm.- u. Vererb.-Lehre **65**, 2 (1933). — [3]) Beasley, J. O.: J. Agric. Res. **60**, 3 (1940). — [4]) Michailowa, P. M.: Dokl. Akad. Nauk. SSSR **73**, 1 (1950). — [5]) Lessik, F. L.: Selekzija i semenowodstwo **1950**, 12. — [6]) Ter-Awanesjan, D. W.: Nowye metody w selekzii chloptschatnika. (Neue Methoden in der Baumwollzüchterei.) Moskwa-Leningrad 1954. — [7]) Bellik, W. F., u. M. I. Pogmogajewa: Agrobiologija **1960**, 5. — [8]) Samsonova, I. A.: Agrobiologija **1956**, 6.

Induktion der Keimlingspolarität bei Codium fragile durch monochromatisches Licht

In einer früheren Bearbeitung[1]) konnte gezeigt werden, daß die Keimlinge von *Codium fragile* in der Weise durch gerichtetes Weißlicht polarisiert werden, daß der zuerst angelegte Keimschlauch an der lichtabgewandten Seite gebildet wird. Die schon von Schmidt[2]) aufgeworfene und auch in der erstgenannten Arbeit offengebliebene Frage, ob für die Makrogameten die Kopulation obligat ist oder ob sie auch parthenogametisch keimen können, wurde nun durch den experimentellen Nachweis der Parthenogamie (Einbettung sporulierender Thallusstücke in Agar sowie Isolierung reifer Makrogametangien) gelöst. Zur Prüfung der polarisierenden Wirkung der verschiedenen Lichtqualitäten wurden Interferenzfilter FIL der Firma Schott mit einer Halbwertsbreite zwischen 8 und 22 mμ, jedes einen Bereich von etwa 30 mμ umfassend, in Kombination mit einem Wärmeabsorptionsglas KG 3 verwendet. Die Versuche waren auf Energiegleichheit der Strahlung am Objekt abgestimmt (Energiemessung mit Thermoelement, Regulierung der Strahlungsintensität durch Variation der Stromstärke der Niedervoltlampe). Da das Versuchsmaterial zwar generell innerhalb der ersten Stunden, jedoch in dieser Zeit unterschiedlich früh sporuliert, wurde mit der Belichtung sogleich nach Einbringen der Objekte in die Versuchskammer begonnen und diese über 24 Std ausgedehnt. Nach dieser Zeit ist ein Maximum der Schwärmer gekeimt. In jedem der 10 Spektralbereiche zwischen 400 und 700 mμ wurden rund 3000 Keimlinge geprüft, d.h., es wurde die Keimungsrichtung eines jeden Schwärmers in bezug auf den Lichteinfall registriert.

Wie im Weißlicht wird im Falle einer positiven Reaktion der Keimschlauch an der Schattenseite angelegt. Zur quantitativen Kennzeichnung des Versuchsergebnisses dient der von MOSEBACH[3]) eingeführte „Induktionswert", d.i. das Zahlenverhältnis der in der Lichtrichtung zu den in der Gegenlichtrichtung gekeimten Schwärmern. Ein Induktionswert der Größe 1 bedeutet demnach Wirkungslosigkeit, dagegen ist der Induktionswert 1,5 bei der großen Zahl der untersuchten Keimlinge schon als eindeutig signifikant zu betrachten. Die Ergebnisse sind zusammengefaßt in Fig. 1 dargestellt, in welcher als Ordinate der dem Wellenlängenbereich des jeweiligen Filters zugeordnete Induktionswert abgetragen ist. Das Wirkungsmaximum liegt im Blau.

Versuche, mit linear polarisiertem Weißlicht die Keimungsrichtung zu beeinflussen, fielen negativ aus. Um Anhaltspunkte über das Reaktionssystem in den Keimlingen zu gewinnen, wurde mit Weißlicht 1. aus zwei einander entgegengesetzten und 2. aus zwei zueinander senkrechten Lichtquellen gleicher Stärke bestrahlt. Im ersten Falle wurde die Keimpolarität durch diejenige Lampe bestimmt, in deren Nähe der einzelne Gamet innerhalb der Aussaat zu liegen kommt; in der Indifferenzzone in der Mitte zwischen den Lampen erfolgen Keimungen nach allen Richtungen, jedoch mit Vorrang

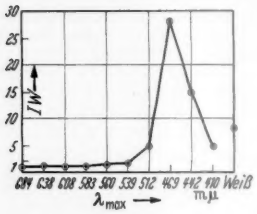


Fig. 1. Induktion der Keimpolarität durch monochromatisches Licht verschiedener Wellenlängen und durch Weißlicht. Abszisse: λ_{max} = Wellenlänge, bei der das jeweilige Filter den höchsten Durchlaßgrad besitzt. Ordinate: Induktionswert IW = Zahlenverhältnis der in Induktionsrichtung und gegen Induktionsrichtung gekeimten Schwärmer

senkrecht zur Lichtrichtung. Im zweiten Falle liegt die Wirkungslinie auf der Resultante, also der Winkelhalbierenden der beiden Lichtrichtungen. Ob eine (wegen der Analogien zum Verhalten der *Fucus*-Zygote naheliegende) Deutung der Ergebnisse auf Grund der von JAFFE[4]) für *Fucus* angenommenen periklinen Orientierung der Photorezeptoren möglich ist, müssen spätere Experimente entscheiden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für finanzielle Unterstützung und die Überlassung ihres Arbeitsplatzes in der Biologischen Anstalt Helgoland.

Institut für spezielle Botanik der Universität, Tübingen

WILHELM WEBER

Eingegangen am 13. März 1961

[1]) WEBER, W.: Flora [Jena] **149**, 327 (1960). — [2]) SCHMIDT, O.C.: Ber. dtsch. bot. Ges. **46**, 625 (1928). — [3]) MOSEBACH, G.: Planta **33**, 340 (1943). — [4]) JAFFE, L.: Exp. Cell Res. **15**, 282 (1958).

Untersuchungen über Häufigkeit und Verteilung der Spontanagglutination beim Hirst-Test

Das von HIRST[1]) erkannte Phänomen zum Nachweis von Antikörpern gegen Grippeviren hat trotz zunehmender Tendenzen, die Hämagglutinationshemmungsreaktion durch den Nachweis komplementbindender Antikörper zu ersetzen, seine diagnostische Bedeutung bis heute nicht verloren. Wir haben unser Einsendungsmaterial zum Hirst-Test von September 1957 bis Dezember 1958 in bezug auf die Spontanagglutination — HENNEBERG u. Mitarb.[2]) sprechen von Eigenkonglutination — gesichtet und nach verschiedenen Gesichtspunkten zusammengestellt. Über die Ursachen der Spontanagglutination liegen keine genaueren Angaben vor[3]).

Von 1449 Einsendungen zeigten 228 Seren die Erscheinung der Spontanagglutination (SpA). Während HENNEBERG[2]) eine Eigenkonglutination bei 6 bis 7% der untersuchten Seren beobachteten, liegt in unserem Untersuchungsgut diese Quote mit 15,7% wesentlich höher. Da unser Einzugsgebiet größer als das des Robert-Koch-Institutes sein dürfte und somit bei einem Teil unserer Seren auch eine größere Zeitspanne zwischen Entnahme und Reaktionsansatz liegen dürfte, überprüften wir das Verhalten der von außerhalb eingesandten Blutproben im Vergleich zu denen aus dem Stadtgebiet von Leipzig. Von 635 auswärtigen Seren zeigten 134 (21,1%) SpA im Gegensatz zu 94 (11,5%) spontanagglutinierenden Seren von 814 Einsendungen aus Leipzig. Diese Differenz läßt sich mit einer Überschreitungswahrscheinlichkeit (P) von weniger als 0,27% sehr gut statistisch sichern. Da wir außerdem alle Seren, die im Kontrollröhrchen Spontanagglutination bewirkten[2]), als untauglich betrachteten, mag unsere höhere Quote auch durch unterschiedliche Technik bedingt sein.

Einen jahreszeitlichen Einfluß auf die Häufigkeit der SpA konnten wir nicht nachweisen (Fig. 1).

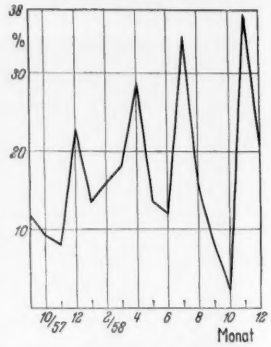


Fig. 1. Prozentsatz der Spontanagglutination nach Monaten

Die Aufschlüsselung unseres Untersuchungsgutes nach dem Geschlecht der Patienten ergab, daß 608 Seren von weiblichen und 819 Seren von männlichen Personen stammten, in 22 Fällen war das Geschlecht der Patienten retrospektiv nicht mehr festzustellen. Bei weiblichen Seren beobachteten wir in 19,1% SpA im Gegensatz zu 13,4% bei Seren männlicher Patienten. Die Annahme, daß Seren weiblicher Patienten häufiger eine SpA von Hühnererythrozyten bewirken, trifft mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit (P) von weniger als 1% zu. Berücksichtigt man zusätzlich die Entfernung des Einsendungsortes, so ergibt sich das in der Tabelle wiedergegebene Zahlenmaterial.

Tabelle. *Häufigkeit der Spontanagglutination in Abhängigkeit von Geschlecht und Einsendeort*

Herkunft der Seren	Seren weiblicher Patienten	Seren männlicher Patienten	P*)
Auswärtig. . .	73 = 25%	60 = 17,8%	2,8%
Stadt Leipzig .	43 = 13,6%	50 = 10,4%	17%

*) P = Irrtumswahrscheinlichkeit.

Auffällig erscheint, daß eine längere Zeitspanne zwischen Entnahme und Lagerung der Seren im Kühlschrank bei Seren weiblicher Patienten häufiger die Erscheinung der SpA zu bewirken scheint.

Universitäts-Institut für Medizinische Mikrobiologie und Epidemiologie (Direktor: Prof. Dr. med. habil. G. WILDFÜHR), *Leipzig C 1, Liebigstraße 24*

GÜNTER NAUMANN und OTTOMAR KÜHN

Eingegangen am 17. Februar 1961

[1]) HIRST, G.K.: J. Exp. Med. **75**, 49 (1942). — [2]) HENNEBERG, G., K. MARCUSE u. H. BRANDENBURG: Zbl. Bakteriol., Abt. I, Orig. **152**, 529 (1947/48). — [3]) RAETTIG, H.: Zbl. Bakteriol., Abt. I, Orig. **152**, 159 (1947/48).

Ein Peptid als essentieller Wachstumsfaktor für Pediococcus cerevisiae

Es ist bislang nicht möglich, Pediococcus cerevisiae BALCKE, ein als Bierschädling an extreme Standortbedingungen gewohntes Bakterium, in einem künstlichen Nährmedium von genau definierter chemischer Zusammensetzung zu züchten, ein Umstand, der eine eingehende Erforschung des Stoffwechsels der „Biersarcina" bis heute wesentlich beeinträchtigt hat. Wir sind nun in einer Untersuchung der Frage nachgegangen, welcher Faktor es wohl sei, dessen Fehlen eine Zellvermehrung von Ped. cerevisiae in den üblichen vollsynthetischen Nährlösungen ausschließt.

Orientierende Kulturversuche, bei denen das synthetische Grundmedium, bestehend aus Glucose, Caseinhydrolysat und der üblichen Mineralsalz- und Vitaminausstattung, abwechselnd durch verschiedenste organische Substanzen ergänzt worden war, verliefen ergebnislos. Erfolgreich waren die Züchtungsversuche nur dann, wenn das Grundmedium Zusätze von Gersten- oder Malzauszügen bzw. Würze oder Bier enthielt. Fraktionierungen der beiden letzten Zusätze haben schließlich erkennen lassen, daß es sich bei dem jeweils wirksamen Agens dieser natürlichen Rohzusätze um eine N-Verbindung handeln müsse. Dafür spricht auch die mehr oder minder gute Vermehrung der Pediococcen in Substraten mit verschiedenen handelsüblichen Pepton-Sorten, also mit einer

zusätzlichen, sehr komplexen Stickstoffquelle. Wir haben deshalb versucht, papierchromatographisch aus verschiedenen natürlichen N-Quellen solche Substanzen zu isolieren und nach ihrer Elution durch Zugabe zum obigen Grundmedium auf ihre wachstumsaktive Wirkung zu testen. Während dies bei Pepton Merck, Pepton Difco, Hefewasser, Hefeextrakt (Difco) und dem Thiamin-Testmedium von Difco tatsächlich zum Erfolg führte — jeweils zwei Peptide erwiesen sich dabei als wirksam —, konnten aus Pepton Witte wegen mangelnder Differenzierung der Chromatogramme keine Peptide isoliert werden. Da zudem früher schon einmal MEES[1]) auf die unterschiedliche Assimilierung der diversen Peptone hingewiesen hatte und auch wir wie er fanden, daß Pepton Witte die Zellvermehrung der Biersarcinen am wenigsten unterstützt, haben wir sodann versucht, durch tryptischen Abbau dieses Peptons seine wachstumsaktive Wirkung zu erhöhen. Nach der neuerlichen enzymatischen Hydrolyse konnten wir nicht nur diese Wirkung von Pepton Witte merklich verbessern, sondern auch zwei Peptide daraus gewinnen, deren Zusatz zum synthetischen Medium eine befriedigende Kultivierung der Kokken ermöglichte. Ein analoger Abbauversuch mit Pepsin vermochte hingegen die schlechte Wachstumswirkung des peptisch ja bereits abgebauten Peptons Witte erwartungsgemäß nicht mehr zu verbessern.

Die Bausteinanalyse aller aktiven Peptide ergab, daß diese aus sieben bis zwölf verschiedenen Aminosäuren zusammengesetzt waren. Allen Peptiden waren gemeinsam: Alanin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Glycin, Leucin, Serin und Valin. Erwähnenswert im Zusammenhang damit ist noch, daß auch Trypsin selber und ebenso Papain als Peptide das unzureichende synthetische Grundmedium komplettieren können, während das Pepsin dazu nicht fähig ist. Bleibt zu bemerken, daß die beiden erstgenannten Enzyme nach eigenen Untersuchungen bzw. nach SMITH u. Mitarb.[2]) ebenfalls die oben aufgeführten, allen bisher als wirksam erkannten Peptiden gemeinsam zukommenden Aminosäuren enthalten, während dem unwirksamen Pepsin eines davon, nämlich Alanin, fehlt[3]).

Unsere wachstumsaktiven Peptide sind offensichtlich mit der „peptidartigen Substanz" identisch, deren Erfordernis für das Wachstum von Ped. cerevisiae NAKAGAWA und KITAHARA in einer während unserer Untersuchung erschienenen Arbeit vermerken[4]). Wenngleich die beiden Autoren darin auch erwähnen, daß Strepogenin diese essentielle peptidartige Substanz nicht ersetzen kann, ist nach unseren weitergehenden Erkenntnissen ein Vergleich zwischen den von uns isolierten aktiven Peptiden und den strepogeninwirksamen Substanzen[5]) dennoch interessant. Auch diese Peptide enthalten nämlich unter anderem die sieben Aminosäuren[6]), die wir in unseren wachstumsaktiven Proteinkomponenten einheitlich nachweisen konnten. Unsere anstehenden Untersuchungen werden Aufschluß darüber zu geben haben, inwieweit etwa eine gewisse Sequenzfolge in den aktiven Peptiden für die Biersarcinen essentiell ist, oder ob auch hierbei die Primärstruktur belanglos ist, wie dies nach einer neueren Mitteilung WOOLLEYS[7]) für die strepogeninwirksamen Peptide gelten soll.

Eine ausführliche Darstellung unserer bisherigen Untersuchungsergebnisse und ihrer Bedeutung für die Braupraxis erfolgt demnächst in der „Brauwissenschaft".

Mit Unterstützung der Deutschen Gesellschaft zur Förderung der Brauwissenschaft e.V.

Institut für Gärungsphysiologie und Technische Mikrobiologie der Technischen Hochschule München, Weihenstephan (Direktor: Prof. Dr.-Ing. F. WEINFURTNER)

F. WEINFURTNER, F. ESCHENBECHER und H. KRENZINGER

Eingegangen am 15. März 1961

[1]) MEES, R.H.: Diss. Groningen 1934. — [2]) SMITH, E.L., A. STOCKELL u. J.R. KIMMEL: J. Biol. Chem. **207**, 551 (1954). — [3]) MOORE, S., u. W.H. STEIN: J. Biol. Chem. **176**, 367 (1948). — [4]) NAKAGAWA, A., u. K. KITAHARA: J. Gen. Appl. Microbiol. [Tokyo] **5**, 95 (1959). — [5]) WOOLLEY, D.W.: J. Exp. Med. **73**, 487 (1941). — Ann. Rev. Biochem. **16**, 376 (1947). — SPRINCE, H., u. D.W. WOOLLEY: J. Amer. Chem. Soc. **67**, 1734 (1945). — [6]) MCANELLY, J.K., u. M.L. SPECK: J. Bacteriol. **73**, 676 (1957). — [7]) WOOLLEY, D.W., u. R.B. MERRIFIELD: Science **128**, 238 (1958) [dort weitere Literatur].

Zum Nachweis der H_2S-Bildung bei Streptomyceten

Der Nachweis der H_2S-Bildung wird in einigen Bakteriengattungen zur Differenzierung von Arten verwendet. Da im Bereich der Streptomyceten die Schwierigkeiten der Bestimmung besonders groß sind, haben zuletzt TRESNER und DANGA[1]) versucht, dieses Merkmal zur Klassifizierung der Gattung Streptomyces heranzuziehen. Sie benutzten „Difco Bacto Pepton Iron Agar" mit einem Zusatz von 0,1% Hefeextrakt und erhielten nach 15 bis 20 Std bei 25% der untersuchten Arten blau-schwarze Verfärbungen des Schrägagars, die sie als H_2S-Nachweis auffassen. Störungen der Reaktion sollen in diesem Zeitraum nicht auftreten. GOTTLIEB[2]) berichtet über gute Ergebnisse mit dieser Nachweismethode in einem Gemeinschaftsversuch, an dem zehn amerikanische Laboratorien teilnahmen.

Das Medium dieser Autoren enthält unter anderem Tyrosin (im Pepton) und Eisen. Da tyrosinhaltige Substrate von Tyrosinase-aktiven Streptomyceten braun bis braun-schwarz, bei Zusatz von Eisen in 15 bis 24 Std blau-schwarz[3]) verfärbt werden, mußte die Spezifität der Reaktionen auf dem Pepton-Eisen-Agar fraglich erscheinen.

Wir haben zur Klärung dieser Verhältnisse rund 100 Stämme, die etwa 70 Arten aus allen Farbgruppen[4]) angehören, unter anderem auf folgenden Medien getestet: A. Difco Bacto Pepton Iron Agar + 0,1% Hefeextrakt[1]); B. wie A, ohne Eisen [beide Nährböden wurden aus Difco-Substanzen zusammengestellt[5])]; C. ein peptonfreies Tyrosin-Medium mit Eisen[3]); D. wie C, ohne Eisen[3]); E. ein selbstentwickeltes peptonfreies Cystin-Wismut-Medium in Anlehnung an HUNTER und CRECELIUS[6]).

40% der Stämme verfärbten bei 28° C in 18 Std die Medien A und C blau-schwarz, dieselben Stämme etwas langsamer die Medien B und D braun. 60% der Stämme ergaben nach 18 bis 48 Std eine dunkelbraune Reaktion auf dem Medium E. Es traten folgende Kombinationen auf:

Verfärbung der Medien A, B, C, D:	+	+	−	−
Verfärbung des Mediums E:	+	−	+	−
Anteil der Stämme (in %):	20	20	40	20

Außerdem zeigten Versuche mit verschiedenen Cystin-Eisen-Substraten, daß eisenhaltige Medien für den H_2S-Nachweis bei Streptomyceten nicht empfindlich genug sind.

Demnach sind die blau-schwarzen Verfärbungen auf dem Pepton-Eisen-Agar von TRESNER und DANGA[1]),[2]) kein Nachweis für H_2S-Bildung. Offenbar handelt es sich um „melanoide Pigmente", die infolge der Tyrosinase-Aktivität der Streptomyceten entstanden sind. Nur der Cystin-Wismut-Agar E vermag H_2S-Bildung mit hoher Empfindlichkeit anzuzeigen, was mittels entsprechend ausgewählter Bakterienstämme zuvor festgestellt worden war. Andererseits sind auf ihm Störungen durch Tyrosinase-Wirkung nicht möglich.

Die Eignung des Merkmals „H_2S-Bildung" zur Klassifizierung der Streptomyceten wird von uns unter dem vollkommen neuen Aspekt geprüft.

Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Institut für Mikrobiologie und experimentelle Therapie, Jena (Direktor: Prof. Dr. med. H. KNÖLL)

HELMUT PRAUSER und JUTTA MEYER

Eingegangen am 28. April 1961

[1]) TRESNER, H.D., u. F. DANGA: J. Bacteriol. **76**, 239 (1958). — [2]) GOTTLIEB, D.: Appl. Microbiol. **9**, 55 (1961). — [3]) PRAUSER, H.: Unveröffentlicht. — [4]) PRIDHAM, T.G., C.W. HESSELTINE u. R.G. BENEDICT: Appl. Microbiol. **6**, 52 (1958). — [5]) Difco Manual, Detroit 1953, S. 181. — [6]) HUNTER, C.A., u. H.G. CRECELIUS: J. Bacteriol. **35**, 185 (1938).

Anmerkung bei der Korrektur: Die Arbeit von TURRI, M., u. L. SILVESTRI [Ann. Microbiol. **10**, 71 (1960)] ist uns erst nach der Drucklegung bekannt geworden.

Besprechungen

Handbuch der Physik. Encyclopedia of Physics. Hrsg. von S. FLÜGGE. Bd. 10: Struktur der Flüssigkeiten. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1960. VIII, 320 S. u. 41 Fig. Gr.-8°. Gzl. DM 96.—.

Die im Handbuch vereinigten Monographien über spezielle Teilgebiete der Physik haben die Aufgabe, den Benutzer über die hier bestehende Problematik in ihrem ganzen Umfang zu orientieren. Sie sollen ferner die zu ihrer Bewältigung bisher angewandten experimentellen und theoretischen Methoden darlegen und schließlich die bisherigen Erfolge und Erkenntnisse registrieren und in ihrer Tragweite diskutieren. Dagegen wird das so Gebotene in der Regel nicht auch sogleich unmittelbar als Ausgangspunkt für weitere Forschung dienen können. Dazu sind neue Ideen erforderlich sowie das eingehende Studium der Originalarbeiten, über die hier nur eine Übersicht geliefert werden kann. Der Ref. hat nach diesem Gesichtspunkt die drei Beiträge zum vorliegenden Bande beurteilt und gefunden, daß die oben formulierten Aufgaben in bester Weise erfüllt sind.

Die Theorie der Flüssigkeiten bietet wesentlich größere Schwierigkeiten als die der Gase und der Festkörper, und sie ist daher auch erst wesentlich später einer genaueren Untersuchung unterworfen worden. Die vielen Möglichkeiten im Aufbau der Flüssigkeiten je nach den wirkenden interatomaren Kräften machen vielerlei verschiedene Ansätze und Approximationen nötig, und der Erfolg ist dementsprechend sehr unterschiedlich. Im ganzen hat man den Eindruck, daß hier noch viel Arbeit zu leisten ist, um Theorie und Experiment in befriedigende Übereinstimmung zu bringen und damit eine volle Klärung zu erreichen.

H. S. GREEN, ein früherer Mitarbeiter von M. BORN, behandelt auf 130 Seiten die Probleme der Struktur der Flüssigkeiten als solche. S. ONO und S. KONDO geben auf etwa 150 Seiten eine Übersicht über die Molekulartheorie und Thermodynamik der Oberflächenspannung, und F. P. BUFF ergänzt auf rund 30 Seiten diese Darstellung mit einem Beitrag über Kapillarität.

Alle Beiträge dieses Bandes sind in englischer Sprache gehalten.

E. MADELUNG (Frankfurt a. M.)

Kortüm, Gustav: Einführung in die Chemische Thermodynamik. 3., neubearbeitete und ergänzte Aufl. Göttingen: Vandenhoeck & Ruprecht; Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie 1960. 470 S., 129 Abb., 28 Tabellen. Gr.-8°. Gzl. DM 38.—.

Die vorliegende dritte Auflage ist gegenüber den früheren Auflagen weitgehend ergänzt, präzisiert und überarbeitet worden. Der flüssige Stil des Autors, die relativ elementare Darstellung der Gibbs-Planckschen Methodik der Thermodynamik und ihrer Anwendung sowie die reichliche Zahl von Beispielen, Abbildungen und Tabellen haben offensichtlich dem Buch einen großen Leserkreis verschafft. Auch sind in der neuen Auflage viele früher beanstandete Formeln, Beweisführungen usw. korrigiert worden. Der Autor hat sich weiterhin an mehreren Stellen deutlich erkennbar den Darstellungen inzwischen erschienener Monographien oder Originalarbeiten angeschlossen und so das Buch im großen und ganzen auf den neuesten Stand gebracht, wenn auch die Behandlung des Ersten und Zweiten Hauptsatzes — wohl aus didaktischen Gründen — noch sehr traditionsgebunden ist.

Es darf trotzdem nicht übersehen werden, daß die Vereinfachung von Beweisführungen, die den Studenten zuliebe oft vorgenommen wird, sich in einem gedruckten Buch als Schönheitsfehler auswirkt. So sind etwa Gl. (98) und (99) auf S. 118 sowie Gl. (46) auf S. 171 unkorrekt, weil hier jeweils zwei Beziehungen miteinander kombiniert werden, von denen die eine für konstante, die andere aber für variable Stoffmengen gilt. Auch die Bemerkung auf S. 186 (oben), das chemische Potential sei als „partielle molare freie Energie oder partielle molare freie Enthalpie" aufzufassen, ist nicht richtig. Weiterhin ist die Ableitung der Gleichgewichtsbedingungen, z. B. auf S. 229, nicht exakt, weil hier reversible Zustandsänderungen mit „einseitigen virtuellen Verrückungen aus dem Gleichgewicht" (im Sinne von GIBBS) verwechselt werden. Das hat auch zur Folge, daß die Stabilitätsbedingungen (S. 232ff.) nicht mehr streng hergeleitet werden können.

Die relativ kurze Darstellung der Thermodynamik der Phasengrenzflächen im letzten Kapitel (S. 411 bis 436) ist modern, aber unvollständig. So fehlt eine exakte Behandlung gekrümmter Grenzflächen mit der für beliebige Krümmungen geltenden allgemeinen Form der Laplaceschen Gleichung.

Die Ausstattung des Werkes ist sehr gut. Ein ausführliches Sachverzeichnis ist vorhanden. Ein Autorenregister fehlt.

R. HAASE (Aachen)

Plant Pathology: An Advanced Treatise. Vol. 1: The Diseased Plant. Hrsg. von J. G. HORSFALL u. A. E. DIMOND. New York u. London: Academic Press 1959. XIV, 674 S. u. 44 Abb. Gr.-8°. Gzl. $ 22.—.

In Zusammenarbeit mit einem Kreis international bekannter Phytopathologen haben sich die Herausgeber das Ziel gesetzt, die für den einzelnen kaum mehr überschaubaren Forschungsergebnisse der letzten Jahrzehnte in kritischer Betrachtung zu einem theoretischen Grundgerüst der wissenschaftlichen Pflanzenpathologie zusammenzufassen. Im Rahmen dieses Versuches liegt als 1. Teil der Band „Die erkrankte Pflanze" vor, der im wesentlichen die Physiologie des erkrankten Individuums behandelt.

Einleitend geben die Herausgeber einen Überblick über Problemstellung und Begriffe. In den anschließenden Kapiteln wird über die allgemeine Bedeutung der Pflanzenpathologie (TEN HOUTEN), deren Geschichte (KEITT) und Probleme der Schadenabschätzung (CHESTER) berichtet. Die pathologischen Prozesse werden von den Herausgebern in 6 Gruppen eingeordnet, die in etwas eigenwilliger Form überschrieben, in den folgenden Kapiteln behandelt werden: „Tissue is disintegrated" (HUSAIN und KELMAN), „Growth is affected" (BRAUN), „Reproduction is affected" (CICCARONE), „The host is starved" (SEMPIO), „Water is deficient" (SUBRAMANIAN und SARASWATHI-DEVI) und „Alteration of the respiratory pattern in infected plants" (URITANI und AKAZAWA). Die Abwehrmöglichkeiten der Pflanze werden in Kapiteln über histologische Abwehrreaktionen (AKAI), Physiologie und Biochemie der Abwehr (ALLEN) und Überempfindlichkeit (MÜLLER) behandelt. In weiteren Kapiteln werden die Probleme der Praedisposition (YARWOOD) und abschließend Fragen der Chemotherapie (HOWARD und HORSFALL) erörtert.

Die Gliederung des Stoffes zeigt das zu begrüßende Anliegen der Herausgeber, die Vielfalt der Einzelerscheinungen pathologischer Prozesse in ihren physiologischen Gemeinsamkeiten zu erfassen. Die Art der Darstellung eignet sich besonders für den an der Forschungsarbeit Interessierten, zumal es vermieden wird, in Form von „Reviews" ausschließlich Fakten darzustellen. Es werden vielmehr Zusammenhänge aufgezeigt und diese auch in ihrer Bedeutung für die weitere Aufklärung der zahlreichen noch offenen Fragen diskutiert. Die Mehrzahl der Autoren entledigt sich ihrer Aufgabe in vorbildlicher Form. Nur in einigen Kapiteln ist man in dem Bestreben, zu zusammenfassenden Schlüssen zu kommen, der Gefahr einer zu starken Vereinfachung etwas erlegen.

Die Anregung der Herausgeber, in Zukunft auch in Lehrbüchern der Pflanzenpathologie das Gebiet mehr unter physiologischen Gesichtspunkten zu behandeln, verdient volle Aufmerksamkeit. Doch dürfte die Forderung, Stoffgliederungen entsprechend den unterschiedlichen Wirtspflanzen oder der systematischen Gruppierung der Pathogene zu vermeiden, besonders aus didaktischen Gründen kaum zu realisieren sein.

Die einzelnen Kapitel sind mit reichhaltigen Literaturhinweisen versehen, die nicht nur die neueren, sondern auch die bedeutenden älteren Arbeiten der Phytopathologie berücksichtigen. Besonders das letztere erscheint in heutiger Zeit notwendig, in der man allzu leicht geneigt ist, die Arbeiten zurückliegender Jahrzehnte als „überholt" zu betrachten. Daß in den USA auf diesem Gebiete mehr getan wird, als wir im allgemeinen annehmen, zeigt auch das ausgezeichnete einführende Kapitel zur Geschichte der Pflanzenpathologie. Leider konnten in dem sehr vollständigen Literaturverzeichnis neben den zahlreichen bedeutenden älteren deutschen Beiträgen nur sehr wenige deutsche Arbeiten aus den letzten Jahren aufgeführt werden, eine Tatsache, die dem aufmerksamen Leser zu denken geben sollte!

Das Werk dürfte für den in der pflanzenpathologischen Forschung und Lehre Stehenden ein unentbehrliches Hilfsmittel darstellen.

R. HEITEFUSS (Göttingen)

Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. Ernst Lamla, Göttingen. — Verantwortlich für den Anzeigenteil: Günter Holtz, Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3. — Springer-Verlag OHG, Berlin-Göttingen-Heidelberg. — Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg. — Printed in Germany

Vor kurzem erschien:

Elektrochemische Kinetik

Von

Dr. Klaus J. Vetter

Fritz-Haber-Institut der Max Planck-Gesellschaft Berlin-Dahlem

apl. Professor für Physikalische Chemie an der Freien Universität Berlin

Mit 342 Abbildungen. XVI, 698 Seiten Gr.-8°. 1961. Ganzleinen DM 156,—

INHALTSÜBERSICHT

Einleitung. Elektrochemische Thermodynamik: Begriffe und Definitionen. Gleichgewichtspotentiale ε_0 (Thermodynamische Beziehungen zwischen Zellspannung und Energie; Metallionenpotentiale; Redoxpotentiale [Oxydations-Reduktionspotentiale]; Diffusionspotentiale [keine Gleichgewichtspotentiale]; Donnan- und Membranpotentiale). Elektrolytische Doppelschicht und Elektrokapillarität · Theorie der Überspannung: Durchtrittsüberspannung. Diffusionsüberspannung. Reaktionsüberspannung. Kristallisationsüberspannung. Gesamtüberspannung. Widerstandspolarisation · Ermittlungsmethoden für elektrochemische Reaktionsmechanismen: Prüfung der Elektrodenbruttoreaktion. Bestimmung der Art der Überspannung (Bei Gleichstrommessungen; Bei Wechselstrommessungen; Bei Einschaltmessungen; Vergleich der verschiedenen Methoden) · Bestimmung der elektrochemischen Reaktionsordnungen $z_{o,j}$ und $z_{r,j}$. Bestimmung chemischer Reaktionsordnungen p_j vorgelagerter gehemmter Reaktionen. Ermittlung der Reaktionskinetik · Experimentelle Ergebnisse der elektrochemischen Kinetik: Redoxelektroden (Redoxelektroden [außer Wasserstoff- und Sauerstoffelektrode]; Wasserstoffelektrode; Die Sauerstoffelektrode). Metallionenelektroden (Elektroden ohne Deckschichten; Metallionenelektroden mit Deckschichten [Polarisation und Mechanismus von Elektroden zweiter Art]) · Mischpotentiale und elektrolytische Korrosion · Passivität der Metalle · Zusammenstellung der häufiger verwendeten Zeichen · Namen- und Sachverzeichnis.

SPRINGER-VERLAG · BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

Heidelberger Jahrbücher

Herausgegeben von der Universitäts-Gesellschaft Heidelberg

Jährlich erscheint ein Band

Band I: Mit 23 Abbildungen. VIII, 181 Seiten Gr.-8°. 1957. Englische Broschur DM 18,—

Aufsätze: Das Wesen der Rezeption des römischen Rechts. Von WOLFGANG KUNKEL. Probleme der Weistumsforschung. Von KARL KOLLNIG. Das mittelalterliche deutsche Epos und die Musik. Von EWALD JAMMERS. Ein Brief Wilhelm v. Humboldts an Schiller. Von ARNDT SCHREIBER †. Beiträge zur Physiognomik des 16. und 17. Jahrhunderts (Bildnisse des Kaisers Karl V. Die Gegenwärtigkeit des Frans Hals). Von GEORG POENSGEN. Die Heidelberger Karmelitenkirche St. Jacobus Major. Von PETER ANSELM RIEDL · Bibliographie: Schriften-Verzeichnis der Heidelberger Dozenten. Veröffentlichungen aus den Jahren 1953—1956. Theologische, Juristische, Philosophische Fakultät und Dolmetscher-Institut.

Band II: Mit 10 Abbildungen. VIII, 192 Seiten Gr.-8°. 1958. Englische Broschur DM 18,—

Aufsätze: Emanzipation und Staat im frührevolutionären Deutschland vor 1848. Von WERNER CONZE. Das Hambacher Fest und der südwestdeutsche Frühliberalismus. Von FRITZ TRAUTZ. Die Grundlagen der völkerrechtlichen Ordnung nach den spanischen Völkerrechtsklassikern. Von ANTONIO TRUYOL Y SERRA. Der Prudentia-Teppich des Pfalzgrafen Ottheinrich im Kurpfälzischen Museum zu Heidelberg. Von ANNELISE STEMPER. Die beiden Fassungen von Flauberts Education sentimentale. Von HANS ROBERT JAUSS · Bibliographie: Schriften-Verzeichnis der Heidelberger Dozenten. Veröffentlichungen aus den Jahren 1953—1956. Medizinische und Naturwissenschaftlich-Mathematische Fakultät.

Band III: Mit 46 Abbildungen. VIII, 207 Seiten Gr.-8°. 1959. Englische Broschur DM 18,—

Aufsätze: Das Problem der Diktatur. Betrachtungen über Napoleon Bonaparte. Von WILLY ANDREAS. Das Archiv der Universität Heidelberg. Geschichte und Bedeutung. Von HANS KRABUSCH. Das Bildnis des Antinoos. Von THEODOR KRAUS. Nicolaus Gerhaerts von Leiden. Von WALTER PAATZ. Probleme und Gefahren des Interpretierens in der klassischen Philologie. Von VIKTOR PÖSCHL · Aus der Arbeit der Universitätsinstitute: Forschungsbericht des Chemischen Institutes der Universität Heidelberg 1949—1958 · Bibliographie: Schriften-Verzeichnis der Heidelberger Dozenten. Veröffentlichungen aus den Jahren 1957 und 1958. Theologische, Juristische, Medizinische, Philosophische Fakultät und Dolmetscher-Institut. Naturwissenschaftlich-Mathematische Fakultät. Ergänzungen und Berichtigungen zum Schriften-Verzeichnis der Jahre 1953—1956 · Inhaltsverzeichnis der Bände I/1957 und II/1958.

Band IV: Mit 22 Abbildungen. VIII, 219 Seiten Gr.-8°. 1960. Englische Broschur DM 18,—

Aufsätze: Die Wiedereröffnung der Universität Heidelberg 1945—1946. Von FRITZ ERNST · Der Kraftfahrzeugunfall und seine Sonderstellung in der Chirurgie. Von KARL HEINRICH BAUER · Die rechtliche Beurteilung des ärztlichen Eingriffs unter besonderer Berücksichtigung des Suicidpatienten. Von KARL ENGLISCH · Der Romfahrer Sigmung Freud. Von PAUL VOGEL · Eigenart und Wesenszüge der griechischen Kolonisation. Von HANS SCHAEFER · Theodor Mommsens Kolleg über römische Kaisergeschichte. Von VICTOR EHRENBERG · Gesellschaft und Menschlichkeit im Roman Theodor Fontanes. Von WALTER MÜLLER-SEIDEL · Die älteren Einbände der Universitätsbibliothek Heidelberg. Von ERNST KYRISS · Aus der Arbeit der Universitätsinstitute: Zur Geschichte der Heidelberger Physik seit 1945. Von HANS KOPFERMANN · Bibliographie: Schriften-Verzeichnis der Heidelberger Dozenten. Veröffentlichungen des Jahres 1959: Theologische, Juristische, Medizinische, Philosophische Fakultät und Dolmetscher-Institut, Naturwissenschaftlich-Mathematische Fakultät · Ergänzungen und Berichtigungen zum Schriften-Verzeichnis der Jahre 1953—1958 · Inhaltsverzeichnis der Bände I/1957, II/1958, III/1959.

SPRINGER-VERLAG · BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG